

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR LA PERFORMANCE D'UNE
ÉLECTRODE BIFONCTIONNELLE POUR LES PILES ZINC-AIR

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
KASSOUM SANGARÉ

NOVEMBRE 2013

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

C'est une habitude saine que de remercier au début d'un tel travail tous ceux qui, plus ou moins directement, ont contribué à sa réalisation. Même si dans mon cas cette liste peut sembler plus longue que de coutume, c'est avec mon enthousiasme le plus vif et le plus sincère que je voudrais rendre mérite à tous ceux qui (plus ou moins récemment) à leur manière m'ont aidé à mener à bien cette maîtrise.

Je désire d'abord exprimer ma profonde gratitude au Professeur Benoît Marsan de m'avoir accepté dans son laboratoire, de m'avoir dirigé patiemment, de m'avoir soutenu constamment pendant les travaux réalisés et pendant la rédaction de ce mémoire. Je le remercie également pour avoir suivi ce travail avec une grande attention et une rigueur scientifique exemplaire.

Je remercie Dr Dihourahouni Tountian, stagiaire postdoctoral à l'UQAM au laboratoire d'électrochimie du Pr Benoît Marsan, pour sa grande collaboration et sa grande disponibilité, ses conseils, sa démarche scientifique et son apport à la réussite de ce projet de recherche.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues de bureau et les personnes du laboratoire, avec qui j'ai vécu de bons moments : Sana Dhaybi, Hayet Cherfouh, Vincent Brault... qui ont été d'un grand apport à la réalisation de ce travail. Merci également à tout le personnel de l'UQAM pour leur aide.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs Michel Preda, Gwenaél Chamoulaud et Pierre Lapointe pour m'avoir aidé, respectivement lors des analyses de DRX, MEB/EDAX, et S.A.A. et B.E.T.

Je tiens à remercier sincèrement mon très cher ami Brahima Seyhi pour son soutien et ses conseils, sans oublier mon grand frère Inza Doumbia, et mon ami et collègue du laboratoire de Pr Daniel Bélanger, Benjamin Ossomon. Je tiens aussi à remercier mon aîné Moussa Sangaré pour son soutien et sa confiance en moi.

Je remercie le Tout-Puissant miséricordieux, qui m'a donné la vie et qui me permet de relever tous les défis.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes parents qui m'ont toujours aidé et soutenu avec de bons conseils dans toutes mes décisions. Sans oublier ma petite famille, mon épouse Imane et mon fils Cheick qui fait ma fierté. MERCI, car c'est grâce à vous tous que je réussis tout ce que j'entreprends. Je vous aime beaucoup.

Merci

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
RÉSUMÉ.....	xi
CHAPITRE I	
1. INTRODUCTION	1
1.1. Problèmes énergétiques	1
1.2. Quelques accumulateurs conventionnels.....	3
1.2.1. L'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd)	3
1.2.2. L'accumulateur nickel-hydrure métallique (Ni-MH).....	3
1.2.3. Les accumulateurs au lithium	4
1.2.4. Les Accumulateurs lithium-métal	5
- Accumulateurs lithium-polymère.....	5
- Accumulateurs lithium-ion	6
1.3. La pile zinc-air	7
1.3.1. Fonctionnement d'une pile zinc-air rechargeable	7
1.3.2. Performance des piles zinc-air	10
1.3.3. Activité électrocatalytique des électrodes	12
1.4. Matériaux d'électrodes et supports conducteurs	14
1.4.1. Matériaux d'électrodes bifonctionnels	14
- Les métaux nobles (cas du platine)	14
- Les métaux de transition et leurs oxydes.....	14
- Les pyrochlores.....	15
- Les oxydes pérovskites.....	16
- Les oxydes spinelles.....	17
1.4.2. Les supports conducteurs	18
- Le noir de carbone.....	18
- L'oxyde de titane	19
- L'Ebonex.....	19
- Le dioxyde de titane	19
1.5. Généralités sur les méthodes de synthèse utilisées	20
1.5.1. Le procédé sol-gel.....	20
1.5.2. La méthode de synthèse «Template»	21
1.5.3. Problématique et hypothèse de travail.....	25
1.5.4. Les objectifs du travail	28
CHAPITRE II	
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	29
2.1. Méthodes de synthèse utilisées	29
2.2. Synthèse sol-gel du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$	29
2.3. Synthèse par « nanocasting » du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$	30
- Synthèse du KIT6 100.....	30
- Synthèse du catalyseur	30
- Deuxième imprégnation	31
- Élimination de la silice	31

2.4. Caractérisations physico-chimiques.....	31
2.4.1. Absorption atomique.....	31
2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	33
2.4.3. Mesures d'isothermes d'adsorption (BET).....	35
- Isotherme d'adsorption.....	37
- Classification des isothermes d'adsorption et des hystérésis d'adsorption	37
- Distribution poreuse.....	39
2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	40
2.4.5. Spectroscopie du photoélectron X (XPS).....	42
2.5. Caractérisations électrochimiques.....	44
2.5.1. Le système électrochimique	44
2.5.2. Généralités sur la voltampérométrie cyclique.....	45
2.5.3. Préparation de l'électrode de travail.....	47
2.5.4. Surface électrochimiquement active et facteur de rugosité	48
2.5.5. Réaction de dégagement de l'oxygène (RDO)	49
2.5.6. Réaction de réduction de l'oxygène (RRO).....	50
- Détermination du coefficient de collection.....	50
CHAPITRE III	
3. CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU CATALYSEUR	
$Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$	52
3.1. Surface spécifique et porosité des matériaux.....	52
3.1.1. Synthèse par voie sol-gel.....	52
3.1.2. Synthèse par «nanocasting».....	55
3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	57
3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX.....	58
3.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	58
3.3.2. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	60
3.4. Spectroscopie du photoélectron X (XPS).....	63
3.4.1. Les spectres de survol	63
3.4.2. Les spectres de cœur	64
- Le cobalt 2p	64
- Le manganèse 2p.....	66
- Le cuivre 2p _{3/2}	68
- L'oxygène 1s	70
CHAPITRE IV	
4. EFFET DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR L'ÉLECTROCATALYSE.....	73
4.1. Réaction de dégagement de l'oxygène (RDO)	73
4.2. Réaction de réduction de l'oxygène (RRO).....	78
CHAPITRE V	
5. ÉTUDE DE L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE SUR LA CATALYSE	88
5.1. Étude de l'effet de la température sur la catalyse	88
5.2. Effet de la méthode de synthèse sur la catalyse	92
CHAPITRE VI	

CONCLUSION	
6.1. Conclusion.....	96
6.2. Travaux futurs.....	100
BIBLIOGRAPHIE.....	101

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma d'une pile Zn-air en modes de décharge et de recharge.....	8
Figure 1.2 Structure de la cathode d'une pile zinc-air.....	9
Figure 1.3 Courbe de décharge d'un accumulateur zinc-air.....	11
Figure 1.4 Structure cubique du pyrochlore $A_2B_2O_6O'$ [8].....	16
Figure 1.5 Structure idéale du pérovskite ABO_3 [8].....	17
Figure 1.6 Structure cubique de la spinelle AB_2O_4 [8].....	17
Figure 1.7 Les trois principales phases du dioxyde de titane[4].....	19
Figure 1.8 Illustration de la méthode de synthèse «Template» ou «nanocasting» :.....	24
Figure 1.9 Micrographie électronique à balayage du carbone vitreux réticulé (CVR).....	27
Figure 2.1 Interaction d'un électron primaire avec l'échantillon[66].....	34
Figure 2.2 Appareil de mesure de la surface spécifique et de la microporosité.....	35
Figure 2.3 Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant[67].....	36
Figure 2.4 Classification des isothermes d'adsorption physique (A) et des hystérésis (B)[68].....	38
Figure 2.5 Phénomène de diffraction des rayons X sur des plans cristallins d'indices de Miller (hkl) et de distance interréticulaire d_{hkl} [69].....	42
Figure 2.6 Représentation du processus physique impliqué en XPS[69].....	43
Figure 2.7 Forme du potentiel appliqué en voltampérométrie cyclique.....	46
Figure 2.8 Électrode à disque-anneau (RRDE).....	47
Figure 2.9 Cellule électrochimique à 3 électrodes.....	49
Figure 2.10 Schéma des lignes de courant à proximité et à la surface de l'électrode à disque-anneau[4, 70].....	50
Figure 3.1 A) Isotherme d'adsorption-désorption, et B) distribution de la taille des pores des poudres de $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ à 350 °C et 400 °C synthétisées par la méthode sol-gel.....	54
Figure 3.2 A) Isotherme d'adsorption-désorption et B) distribution de la taille des pores des poudres de $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ à 350 °C et 400 °C synthétisées par «nanocasting».....	56
Figure 3.3 Diffractogrammes à grands angles des poudres de catalyseurs obtenues par sol-gel et recuites à 350 °C (a) et 400 °C (b), et par « nanocasting » recuites à 400 °C (c).....	58
Figure 3.4 Micrographies des poudres de catalyseurs recuits à 350 °C et 400 °C (synthèse sol-gel).....	59
Figure 3.5 Micrographies des poudres de catalyseurs recuits à 350 °C et 400 °C («nanocasting»).....	60
Figure 3.6 Spectres et surfaces analysées pour les échantillons obtenus par la méthode sol-gel et calcinés à 350 °C (A) et 400 °C (B).....	61
Figure 3.7 Spectres et surfaces analysées pour les échantillons obtenus par la méthode «nanocasting» et calcinés à 350 °C (A) et 400 °C (B).....	62
Figure 3.8 Spectres XPS et déconvolution des niveaux 2p du cobalt du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ recuit à 350 et 400 °C.....	65
Figure 3.9 Spectres XPS et déconvolution des niveaux 2p du manganèse du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ calciné à 350 °C et 400 °C.....	67
Figure 3.10 Spectres XPS et déconvolution du niveau $2p_{3/2}$ du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ recuit à 350 °C et 400 °C.....	69
Figure 3.11 Spectres XPS et déconvolution du niveau 1S de l'oxygène du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ recuit à 350 °C et 400 °C.....	71

Figure 4.1 A) Voltampérogrammes cycliques réalisés dans la zone capacitive à plusieurs vitesses de balayage, et B) courbe densité de courant-vitesse de balayage correspondante. Électrode : 60 % $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$, 25% Vulcan XC72R, 15 % PVdF-HFP sur le CV.	74
Figure 4.2 Voltampérogrammes cycliques du carbone vitreux (CV) et du carbone vitreux réticulé (CVR) recouvert du matériau composite $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60 %), Vulcan XC72R (25 %) et PVdF-HFP (15 %).	77
Figure 4.3 Variation de la densité de courant réelle de disque (CV) recouvert du matériau composite $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60 %), Vulcan XC72R (25 %) et PVdF-HFP (15 %) et de l'anneau en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. $V = 2 \text{ mV/s}$	79
Figure 4.4 Densité de courant de réduction de l'oxygène enregistrée sur le CV et le CVR à 800 rpm : A) Densité de courant géométrique : a-CV sans catalyseur, b-CVR + 2 mg de Vulcan+12 mg catalyseur + 700 μL de PVdF-HFP, c-CV + film standard, d-CVR + film standard; B) Densité de courant réelle. $V = 2 \text{ mV/s}$	81
Figure 4.5 A) Coefficient de collection moyen de l'électrode de CVR recouverte du matériau composite $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60 %), Vulcan XC72R (25 %) et PVdF-HFP (15 %) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, ω . B) représentation du nombre d'électrons échangés lors de la RRO avec : a) CV, b) CVR comme support.	83
Figure 4.6 Évolution de la densité de courant pour la RDO (A) et la RRO (B) en fonction du nombre de couches de catalyseur déposées sur le support de carbone vitreux. $V = 20 \text{ mV/s}$ (A) et $v = 2 \text{ mV/s}$ (B).	85
Figure 4.7 Évolution de la densité de courant pour la RDO (A) et la RRO (B) en fonction du nombre de couches déposées sur le support de carbone vitreux réticulé. $V = 20 \text{ mV/s}$ (A) et $v = 2 \text{ mV/s}$ (B).	86
Figure 4.8 Micrographies des coupes longitudinales du CVR avec 1 et 2 couches de catalyseur.	87
Figure 5.1 Évolution de la densité de courant géométrique de dégagement d'oxygène à deux températures de recuit de l'oxyde (voie sol-gel): A) sur le CVR; B) sur le CV. Catalyseur: $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 20 \text{ mV/s}$	90
Figure 5.2 Évolution de la densité de courant réelle de réduction de l'oxygène : A) sur le CVR; B) sur le CV. Catalyseur: $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 2 \text{ mV/s}$	91
Figure 5.3 Évolution de la densité de courant réelle de dégagement d'oxygène comparant les deux méthodes de synthèse : A) sur le CV; B) sur le CVR. Catalyseur: $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 20 \text{ mV/s}$	94
Figure 5.4 Évolution de la densité de courant réelle de réduction de l'oxygène comparant les deux méthodes de synthèse : A) sur le CV; B) sur le CVR. Catalyseur : $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 2 \text{ mV/s}$; 800 rpm.	95

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Densité d'énergie massique de différents accumulateurs[2,4]	2
Tableau 1.2 Propriétés du CVR et du carbone vitreux[56]	27
Tableau 3.1 Paramètres BET pour les poudres de catalyseurs recuites à 350 et 400 °C.....	57
Tableau 3.2 Taille des cristallites (D) des catalyseurs recuits à 350 et 400 °C	58
Tableau 3.3 Pourcentages atomiques des éléments métalliques présents dans les échantillons synthétisés par la méthode sol-gel, obtenus par EDX.....	62
Tableau 3.4 Pourcentages atomiques des éléments métalliques présents dans les échantillons synthétisés par «manocasting», obtenus par EDX.....	62
Tableau 3.5 Données des spectres de survol des poudres de catalyseurs obtenus par voie sol- gel et recuites à 350°C et 400 °C.....	63
Tableau 3.6 Énergie de liaison (E_L) des états d'oxydation du Co.....	66
Tableau 3.7 Énergie de liaison (E_L) des états d'oxydation du Mn.....	68
Tableau 3.8 Énergies de liaison (E_L) des états d'oxydation du Cu	70
Tableau 3.9 Énergie de liaison (E_L) des états d'oxydation de l'oxygène	72
Tableau 4.1 Surfaces et facteur de rugosité des électrodes composites employant le CV et le CVR comme support	75
Tableau 4.2 Coefficients de collection (N) du CVR recouvert du matériau composite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode	82
Tableau 5.1 Densité de courant géométrique (RDO à 0,65 V), densité de courant réelle (RRO à -0,3 V), capacité de la double couche électrique (C_{dc}), surface et facteur de rugosité de l'électrode de CVR recouvert d'un film d'oxyde obtenu par voie sol-gel	89
Tableau 5.2 Densité de courant géométrique (RDO à 0,65 V), densité de courant réelle (RRO à -0,3 V), capacité de la double couche électrique (C_{dc}), surface et facteur de rugosité de l'électrode de CV recouvert d'un film d'oxyde obtenu par voie sol-gel	89
Tableau 5.3 Densité de courant réelle (RDO à 0,65 V), densité de courant réelle (RRO à -0,3 V), capacité de la double couche électrique (C_{dc}), surface et facteur de rugosité de l'électrode de CV recouvert d'un film d'oxyde obtenu par voie sol-gel et par «manocasting», et calciné à 400 °C.....	93

RÉSUMÉ

Les piles rechargeables zinc-air suscitent beaucoup d'intérêt en raison de leur énergie spécifique théorique élevée (1085 Wh/kg) et de leur faible coût. Elles nécessitent une électrode bifonctionnelle performante pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) lors de la décharge et pour la réaction de dégagement de l'oxygène (RDO) lors de la recharge. Des travaux récents dans notre laboratoire ont démontré qu'un film contenant des particules de $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (catalyseur), de noir de carbone (support conducteur) et de poly (fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (liant), déposé à la surface d'un disque de carbone vitreux, est très actif pour ces deux réactions.

L'objectif principal de ce travail est d'augmenter les vitesses de réaction tout en minimisant la génération de peroxyde d'hydrogène lors de la RRO, qui diminue les performances. Pour atteindre cet objectif, le disque de carbone vitreux utilisé pour les caractérisations électrochimiques est remplacé par une surface de carbone vitreux réticulé poreuse pour permettre un bon accès de l'électrolyte aux particules catalytiques.

Le catalyseur $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ est synthétisé par voie sol-gel (méthode de synthèse déjà connue au laboratoire) et par «nanocasting». Le procédé sol-gel permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stoechiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé. Le procédé «nanocasting» (nouvelle méthode de synthèse) permet d'augmenter la surface spécifique, de contrôler la taille des pores, la structure et la composition du catalyseur par l'utilisation d'une matrice de silice tridimensionnelle agissant comme un moule. Deux températures de recuit (350 °C et à 400 °C) ont été utilisées afin d'optimiser les propriétés de l'électrode.

La diffraction des rayons X a confirmé la structure spinelle du matériau, qui est légèrement plus cristallin à 400 °C. La surface spécifique n'est pas grandement affectée par la température de recuit et par la méthode de synthèse. Les meilleures activités pour la RRO et la RDO en milieu alcalin (KOH 1M) sont obtenues avec les catalyseurs recuits à 400 °C. À cette température, le catalyseur obtenu par la méthode sol-gel présente de bonnes activités électrocatalytiques pour la RDO, tandis que la méthode «nanocasting» est meilleure pour la RRO. Le carbone vitreux réticulé a permis de résoudre le problème de courant limite observé avec le carbone vitreux lisse et d'ainsi obtenir des densités de courant intrinsèques pour la RRO plus intenses. Le taux de peroxyde formé est très faible pour les deux catalyseurs déposés sur les substrats.

Mots clés : Sol-gel, «nanocasting», électrode bifonctionnelle, réaction de réduction de l'oxygène (RRO), réaction de dégagement de l'oxygène (RDO), carbone vitreux réticulé.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1. Problèmes énergétiques

La consommation énergétique mondiale repose essentiellement sur l'utilisation des ressources fossiles que sont le pétrole, le gaz naturel, le charbon et l'uranium. 32 % de la consommation provient du pétrole, 26 % du charbon, 19 % du gaz naturel et 5 % du nucléaire, soit 82 % de combustibles fossiles non renouvelables. Le reste de l'énergie consommée est issu d'énergie renouvelable répartie entre l'hydroélectricité (6 %), la biomasse (10 %) (essentiellement du bois) et d'autres sources d'énergie (2 %)[1] telles que le solaire, l'éolien, la géothermie et la marée motrice. Ce sont donc environ 82 % de notre consommation qui sont basées sur des ressources polluantes et limitées, bien que notre consommation continue d'augmenter. Dans les années 2000, la consommation mondiale de combustibles fossiles avoisinait les 8 Gtep[1] (Giga tonne d'équivalent de pétrole; un équivalent de pétrole correspond à 42 GJ, soit le pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole). Avec l'ampleur de la consommation, certaines prévisions situent la fin de l'ère du pétrole et du gaz pour ce siècle. Ainsi, il s'avère que la pénurie des ressources fossiles est inévitable, et la disponibilité de ces réserves est une source de préoccupation. D'autre part, du point de vue environnemental, un usage excessif de ces sources implique l'augmentation des émissions des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, tel que le gaz carbonique, dont la concentration vient de dépasser les 365 ppmv (parties par million en volume)[1]. En conséquence, un réchauffement sensible de la planète a déjà eu lieu, environ 0,6 °C à ce jour. On pourrait limiter le réchauffement à 3 °C en 2100 si on réduit considérablement l'émission de CO₂, sinon on atteindra les 6 °C avec pour conséquence de transformer le climat global (fonte des glaces, augmentation des échanges d'eau entre l'équateur et les pôles, modification des courants marins, élévation du niveau des mers)[1].

Une des solutions serait de se tourner vers des énergies propres pour l'environnement. Le nucléaire n'est pas une solution sécuritaire si l'on se fie aux nombreux accidents enregistrés au cours des deux dernières décennies, dont le plus récent à la station de Fukushima au Japon. L'éolien serait une alternative, mais demande de gros investissements pour le stockage de l'énergie générée; de plus, il n'est pas sans inconvénients pour l'environnement et dépend aussi des conditions météorologiques. Quant au solaire photovoltaïque, il demande aussi de stocker en partie l'électricité produite pour une utilisation la nuit. Pour ce faire, des accumulateurs adaptés à ces besoins doivent être développés, notamment les batteries zinc-air rechargeables qui utilisent des matériaux abondants dans la nature.

Les piles zinc-air sont des systèmes électrochimiques dont la puissance provient de l'oxydation du zinc par l'oxygène de l'air. Ces piles possèdent une très grande énergie spécifique théorique (1085 Wh/kg) comparativement aux accumulateurs plus conventionnels (Tableau 1.1), une sécurité de fonctionnement et un faible coût de production par rapport à d'autres accumulateurs métal-air tels que la pile Al-O₂, où la régénération de l'aluminium utilisé comme anode après la formation de l'oxyde d'aluminium consomme plus d'électricité que le zinc. Plusieurs prototypes de véhicules électriques (motocyclettes, autobus) sont développés présentement en réponse au besoin pressant en énergie propre et renouvelable[1].

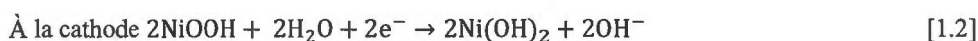
Tableau 1.1 Densité d'énergie massique de différents accumulateurs[2,4]

	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion	Zn-air
Densité d'énergie massique théorique (Wh/kg)	244	240	410	1085
Densité d'énergie massique expérimentale (Wh/kg)	45-80	60-110	100-150	150-250

1.2. Quelques accumulateurs conventionnels

1.2.1. L'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd)

La pile nickel-cadmium (Ni-Cd) est constituée d'une anode de cadmium et d'une cathode en oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) séparées d'un milieu électrolytique aqueux alcalin contenant du KOH concentré. Pendant la décharge, les réactions suivantes se déroulent aux électrodes :



La réaction globale est :

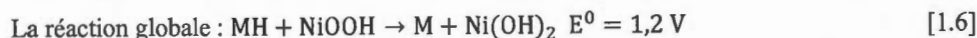
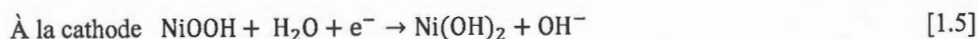


Pendant la recharge, les réactions inverses se produisent.

Plusieurs domaines d'applications sont possibles, notamment dans les appareils électroniques grand public tels que les calculatrices, les caméras digitales, les ordinateurs portables, etc. L'un des désavantages de cet accumulateur est sa faible densité d'énergie massique, de l'ordre de 45-80 Wh/kg[2]. Un autre inconvénient est lié à l'effet mémoire qui réduit la performance du dispositif et qui oblige à effectuer de temps à autre une décharge profonde. Enfin, cette pile utilise des métaux polluants, le cadmium étant le plus toxique.

1.2.2. L'accumulateur nickel-hydrure métallique (Ni-MH)

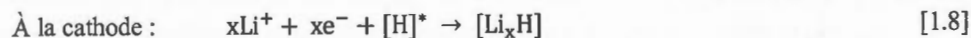
La pile nickel-hydrure métallique (Ni-MH) est une variante de l'accumulateur Ni-Cd où l'anode de cadmium est remplacée par un alliage métallique, tel que LaNi_5 capable de réaliser des réactions d'adsorption (formation d'un hydrure symbolisé MH) et de désorption d'hydrogène. Pendant la décharge, les réactions suivantes se déroulent aux électrodes :



Ce type de pile permet d'atteindre une densité d'énergie massique supérieure à celle des accumulateurs Ni-Cd, soit 60-110 Wh/kg[2]. De plus, elle est moins polluante et son effet mémoire est plutôt faible. Cependant, ces piles ne doivent pas être complètement déchargées au risque de réduire leur durée de vie. En outre, elles se déchargent plus rapidement lorsque non utilisées (taux d'autodécharge élevé) et les matériaux d'anode sont coûteux. Une de ses applications est son utilisation dans les véhicules hybrides.

1.2.3. Les accumulateurs au lithium

Les accumulateurs au lithium présentent certains avantages, notamment liés à l'utilisation du lithium métallique à l'anode (sauf pour les piles lithium-ion). L'élément Li, métal le plus léger et le plus réducteur, de masse molaire 6,941 g/mole et de masse volumique 0,53 g/cm³, mène à une énergie spécifique plus élevée que celle des systèmes discutés précédemment. La cathode est constituée d'un matériau hôte pouvant intercaler les ions lithium lors de la décharge et le milieu électrolytique est un liquide organique ou un polymère contenant un sel de lithium. Lors de la décharge, le lithium métallique est oxydé pour assurer l'alimentation en ions Li⁺. Ces ions migrent vers la cathode pour s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau de cathode :



[H] : structure hôte

Toutefois, des problèmes de sécurité et de faibles performances sont liés à la grande réactivité du lithium métallique avec le milieu électrolytique[2].

Trois catégories d'accumulateurs au lithium existent : les accumulateurs lithium-métal, les accumulateurs lithium-polymère et les accumulateurs lithium-ion.

1.2.4. Les Accumulateurs lithium-métal

Ces accumulateurs sont constitués d'une anode de lithium métallique, d'une cathode composée d'un métal de transition de structure lamellaire comme le TiS_2 et d'un milieu électrolytique liquide organique. L'utilisation du lithium métallique à l'anode crée des problèmes de performance et de sécurité, en raison de sa grande réactivité vis-à-vis du milieu électrolytique employé. De plus, les ions Li^+ se déposent et s'agglomèrent à l'électrode de façon irrégulière et conduit à la formation de dendrites après quelques cycles de recharge, entraînant des courts-circuits entre les deux électrodes. La combustion rapide du lithium survient suite aux courts-circuits internes et à l'échauffement de l'accumulateur provoqués par le dépôt de dendrites, ce qui provoque l'explosion de la pile[2].

- Accumulateurs lithium-polymère

Ces accumulateurs sont constitués de deux électrodes séparées d'un électrolyte polymère solide non volatil composé d'un sel de lithium solvato par un copolymère de grande masse molaire. Le polyoxyde d'éthylène (POE) est souvent utilisé dans le but de limiter le dépôt de dendrites. Ce type d'électrolyte est beaucoup moins réactif que les milieux électrolytiques organiques. L'avantage principal de ce dispositif est sa faible masse, sa flexibilité et sa grande sécurité. De plus, le faible taux d'autodécharge permet d'étendre sa durée de stockage. Les principaux problèmes rencontrés sont le coût de fabrication plus élevé que celui des piles lithium-ion présentées plus loin et les faibles conductivités ioniques du milieu électrolytique qui réduisent la performance du dispositif à basse température.

- Accumulateurs lithium-ion

Dans le but de remédier aux problèmes rencontrés avec les autres piles au lithium, notamment la formation de dendrites à l'électrode négative et la résistivité des électrolytes polymères, les accumulateurs lithium-ion ont vu le jour. Le fonctionnement de ces accumulateurs est basé sur le principe d'un échange réversible du Li^+ entre une électrode positive faite d'un matériau d'insertion de lithium, comme LiFePO_4 , LiCoO_2 et LiMn_2O_4 , et une électrode négative généralement à base de graphite qui peut intercaler le lithium afin d'éliminer la formation de dendrites lors de la recharge. Le milieu électrolytique est un liquide constitué d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques, tel que carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diméthyle (DMC) qui assure une constante diélectrique élevée et une viscosité relativement faible. Les principaux avantages de cet accumulateur sont son voltage en circuit ouvert élevé (3 à 4 V), une densité d'énergie massique de l'ordre de 150 Wh/kg[2], qui permet des puissances élevées et des recharges rapides, ainsi qu'une utilisation sur une gamme importante de températures[2]. Ce type de pile pose cependant un problème de sécurité lié à la réactivité du matériau de cathode, notamment $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ et LiNiO_2 , vis-à-vis de l'électrolyte. Les solutions employées pour limiter ce problème important abaissent cependant la quantité d'énergie emmagasinée. Une autre contrainte pour les accumulateurs au lithium est la rareté du lithium. Les accumulateurs lithium-ion sont utilisés principalement dans les produits électroniques, tels que les ordinateurs et téléphones portables, et les appareils photos numériques, et aussi dans les véhicules électriques et hybrides[3].

On remarque que parmi les dispositifs conventionnels, les piles Li-ion présentent les meilleures caractéristiques (Tableau 1.1). On note également le grand intérêt à développer des piles Zn-air rechargeables qui doivent voir leurs densités massiques pratiques augmenter substantiellement.

1.3. La pile zinc-air

1.3.1. Fonctionnement d'une pile zinc-air rechargeable

De façon générale, les piles sont des dispositifs électrochimiques générateurs d'énergie composés de deux électrodes : l'anode, qui est le siège de la réaction d'oxydation, et la cathode, qui est celui de la réaction de réduction, plongées dans un milieu électrolytique qui assure le transport des particules chargées (ions). Pour les dispositifs rechargeables, la pile se comporte comme un générateur d'énergie électrique en mode de décharge et comme un générateur d'énergie chimique en mode de recharge. Le milieu électrolytique d'une pile Zn-air est constitué d'une solution alcaline, généralement à base de KOH d'une concentration comprise entre 5 et 8 M. Ce type de pile possède un potentiel de décharge qui varie peu, une longue durée de vie et un faible coût d'exploitation[4] lié essentiellement à l'électrode à air qui permet une diminution du volume.

La Figure 1.1 présente le schéma d'une pile zinc-air fonctionnant en modes de décharge et de recharge. Pendant le processus de décharge, le zinc est oxydé à l'anode pour former des ions zincates $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (Équation 1.10). En milieu alcalin, les ions zincates précipitent sous forme de ZnO (Équation 1.11) en libérant des ions hydroxyles (OH^-) et des molécules d'eau. À la cathode, l'oxygène de l'air est réduit en formant des ions OH^- (Équation 1.12).

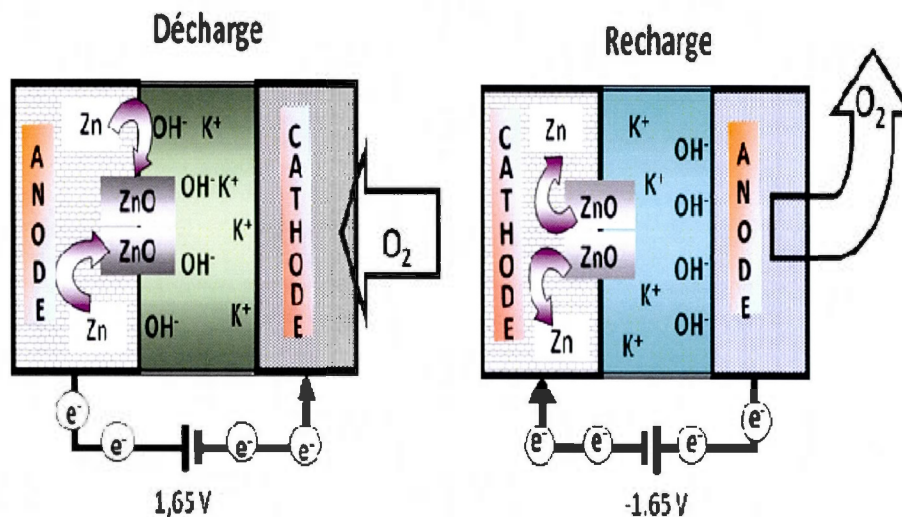
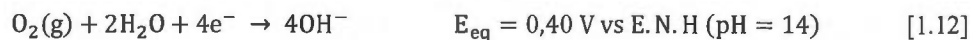
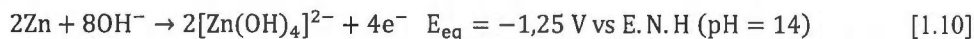


Figure 1.1 Schéma d'une pile Zn-air en modes de décharge et de recharge.



La réaction globale de la pile est donnée par l'équation 1.13 :



Dans les conditions thermodynamiques standards (25°C, $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 14$), la force électromotrice du système réversible, $E_{\text{rev,cell}}^0(T,P)$, est égale à $E_{\text{eq,cathode}} - E_{\text{eq,anode}} = 1,65 \text{ V}$. L'équation de Nernst pour la réaction globale s'écrit comme suit :

$$E_{\text{rev,cell}}(T,P) = 1,65 \text{ V} + \frac{RT}{4F} \ln(P_{\text{O}_2}) \quad [1.14]$$

où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$), T la température absolue (298,15 K) et F la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mole}^{-1}$). La force électromotrice de la cellule dépend donc uniquement de la pression partielle de l'oxygène (P_{O_2}).

Lors de la recharge, les réactions aux électrodes sont inversées avec la déposition du zinc métallique à la cathode et le dégagement de l'oxygène à l'anode. La possibilité de la recharge de la pile zinc-air réside dans l'utilisation d'une électrode à air bifonctionnelle qui favorise autant la réaction de réduction de l'oxygène de l'air (RRO), quand elle est utilisée en mode de décharge, que la réaction de dégagement de l'oxygène (RDO) lors de la recharge. L'électrode à air est représentée à la Figure 1.2. Sur le substrat, généralement à base de carbone, est déposée une couche active essentiellement composée de petites particules d'un catalyseur supportées par des particules plus grosses de noir de carbone conducteur dans le but de réduire la résistivité du matériau. Cette couche active est la partie en contact avec le milieu électrolytique.

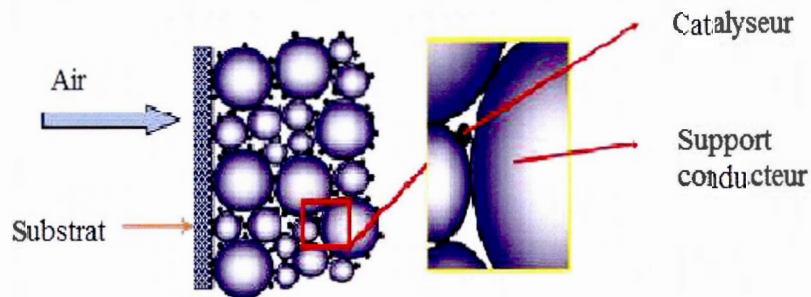


Figure 1.2 Structure de la cathode d'une pile zinc-air.

1.3.2. Performance des piles zinc-air

La performance d'une pile Zn-air dépend de la pression d'oxygène et du chemin réactionnel utilisé pour la RRO (mécanisme à $2e^-$ ou à $4e^-$). Au cours de la dernière décennie, un grand intérêt a été porté à cette réaction, à cause de sa cinétique lente dans les conditions utilisées dans les dispositifs électrochimiques, liée à la faible pression partielle de l'oxygène dans l'air et à la complexité de la réaction (mécanisme multiétapes), et de son intervention dans plusieurs processus, notamment dans le domaine de l'environnement (oxydation indirecte par H_2O_2 des composés organiques, mécanismes de corrosion des aciers en milieu aéré, conversion énergétique dans les piles à combustible et les batteries alcalines, etc.). La cinétique lente de la RRO se traduit par une densité de courant d'échange (J_0) de l'ordre de $10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ à 25°C en milieu alcalin, valeur très faible par rapport à celle des réactions anodiques dans les dispositifs électrochimiques ($\sim 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$)[5].

La Figure 1.3 illustre la courbe de décharge d'un accumulateur zinc-air. η représente la surtension d'activation, qui est la somme des surtensions anodique, η_a , et cathodique, $|\eta_c|$. $\eta = 1,65 - E$, où $1,65 \text{ V}$ représente la force électromotrice standard de la cellule et E le potentiel de la cellule à l'intersection des sections a et b. La chute de potentiel dépend de trois facteurs principaux : (i) la cinétique des réactions de surface (contribution de η_a et de $|\eta_c|$), (ii) la chute ohmique IR_s , où R_s est la résistance interne des matériaux d'électrodes et du milieu électrolytique (la résistance en série), et I est le courant, et (iii) la résistance de transport des espèces électroactives due à la diffusion de ces espèces vers les sites catalytiques [6] (cette résistance est reliée à la surtension de concentration, $\eta_{\text{concentration}}$). Le potentiel de la pile (E) peut donc être exprimé comme suit :

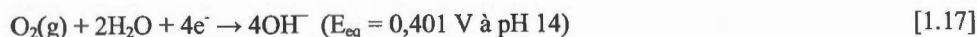
$$E = 1,65 \text{ V} - \eta_a - |\eta_c| - IR_s - \eta_{\text{concentration}} \quad [1.15]$$

Lors de la recharge,

$$E = 1,65 \text{ V} + \eta_a + |\eta_c| + IR_s + \eta_{\text{concentration}} \quad [1.16]$$

La principale difficulté avec les piles zinc-air est liée à la réaction de réduction de l'oxygène qui présente des surtensions élevées, où deux mécanismes sont possibles. Le mécanisme direct à quatre électrons (Équation 1.17) est nécessaire à l'obtention d'une puissance débitée élevée tout en réduisant la surtension et limitant la formation de peroxyde d'hydrogène nuisible. Par ailleurs, le mécanisme indirect est une succession de deux étapes à 2 électrons (Équations 1.18 et 1.19) passant par la formation de l'intermédiaire peroxyde, soit HO_2^- en milieu alcalin. Le produit final, l'ion hydroxyle, est formé à la suite de la réduction des espèces HO_2^- [5,8].

Processus direct



Processus indirect



suivi de

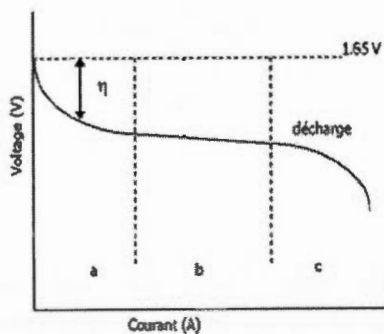
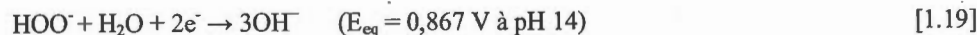


Figure 1.3 Courbe de décharge d'un accumulateur zinc-air.

La chute de potentiel est due à : a) la cinétique des réactions de surface (surtension d'activation η); b) la résistance en série (électrolyte et matériaux d'électrodes), et c) la diffusion des espèces électroactives [7].

Bien que la compétition soit possible entre les deux mécanismes pour aboutir à la réduction complète de l'oxygène, la désorption des espèces HO_2^- issues de la voie indirecte pourrait favoriser la dégradation de la pile due à l'oxydation des composants de la pile.

1.3.3. Activité électrocatalytique des électrodes

La densité de courant à travers l'interface électrode/électrolyte (J) peut être décrite par l'équation de Butler-Volmer[7] :

$$J = J_0 [\exp(\alpha_A n F \eta / RT) - \exp(-\alpha_C n F \eta / RT)] \quad [1.20]$$

où J_0 est la densité de courant d'échange (à l'équilibre), n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction, η est la surtension d'activation, et α_A et α_C représentent respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique. Pour une concentration C_{ox} de l'espèce oxydée à la surface de l'électrode, la densité de courant d'échange est donnée par l'équation 1.21[7]:

$$J_0 = n F k_{\text{red}}^0 C_{\text{ox}} \exp(-\alpha_C F E_{\text{eq}} / RT) \quad [1.21]$$

où k_{red}^0 représente la constante de vitesse à l'équilibre de la réaction de réduction et E_{eq} est le potentiel d'équilibre. Il existe une relation linéaire entre la surtension d'activation et le logarithme de la densité de courant. Cette relation est nommée équation de Tafel :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a n F} \ln \frac{J_a}{J_0} = a + b \log J_a \text{ où } a = -\frac{2,3RT}{\alpha_a n F} \log J_0 ; b = \frac{2,3RT}{\alpha_a n F} \quad [1.22]$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c n F} \ln \frac{J_0}{|J_c|} = a - b \log |J_c| \text{ où } a = \frac{2,3RT}{\alpha_c n F} \log J_0 ; b = \frac{2,3RT}{\alpha_c n F} \quad [1.23]$$

où J_a et J_c représentent la densité de courant anodique et cathodique, respectivement, calculées comme suit :

$$J_a = \frac{I_a}{A} ; J_c = \frac{I_c}{A} \quad [1.24]$$

où A représente la surface géométrique de l'électrode. Les équations 1.22 et 1.23 ne sont valables que pour des surtensions supérieures à environ 52 mV et pour des systèmes non limités par la diffusion des espèces électrochimiques à la surface des électrodes[6]. Les paramètres b (pente de Tafel) et J_0 (obtenu à partir de a) constituent les caractéristiques de l'activité électrocatalytique d'un matériau d'électrode. Ainsi, un matériau très catalytique se traduira par une faible pente de Tafel et une valeur élevée de J_0 : faible surtension à une densité de courant donnée. L'activité électrocatalytique réelle ou intrinsèque est calculée en tenant compte de la surface électrochimiquement active de l'électrode (à la place de la surface géométrique) qui peut être obtenue par des techniques électrochimiques comme la voltampérométrie cyclique et la spectroscopie d'impédance.

Pour une meilleure performance commerciale, l'électrode à air bifonctionnelle doit satisfaire aux conditions de perméabilité au gaz O_2 et d'imperméabilité aux liquides[8]. En outre, elle doit satisfaire idéalement aux critères suivants[5]:

- bonne conductivité électronique;
- grande capacité d'adsorption de l'oxygène;
- stabilité dans les conditions d'utilisation (pression partielle de l'oxygène, température et concentration de l'électrolyte);
- compatibilités chimique et thermodynamique avec le milieu électrolytique et les matériaux d'interconnexion;
- habileté à décomposer le peroxyde (HOO^\cdot) formé pendant la réduction de l'oxygène;
- coût pas trop élevé;
- faible toxicité pour l'environnement.

Dans la pratique, il est très difficile, voire impossible, qu'un même matériau d'électrode satisfasse à tous ces critères, d'où la nécessité de trouver un bon compromis sur des paramètres tels que l'activité électrocatalytique, la stabilité et le coût.

1.4. Matériaux d'électrodes et supports conducteurs

1.4.1. Matériaux d'électrodes bifonctionnels

- Les métaux nobles (cas du platine)

La réaction de réduction de l'oxygène a lieu à des potentiels élevés ($E^\circ=1,23$ V à pH=0), ce qui provoque la dissolution partielle de certains métaux utilisés comme matériaux d'électrode. Seuls les métaux nobles et certains de leurs oxydes résistent. L'inconvénient majeur avec les métaux nobles est leur disponibilité et les coûts d'utilisation élevés. Le platine est le matériau le plus utilisé, plusieurs études ayant été réalisées notamment sur des nanoparticules de platine[9], des alliages de platine[11,12], et le platine mono et polycristallin[13,14]. La difficulté avec le platine comme catalyseur réside au niveau de la cinétique lente de la RRO, due à l'adsorption des espèces OH^- à la surface du métal à 0,8 V[7], ce qui inhibe l'action du catalyseur et provoque la chute de sa performance. Pour compenser cette perte d'activité, il faut augmenter la quantité du catalyseur, ce qui implique alors des coûts plus élevés[7].

- Les métaux de transition et leurs oxydes

Les métaux de transition et leurs oxydes possèdent de bonnes activités électrocatalytiques dues essentiellement au fait que l'énergie de leurs orbitales 3d et 4s (ou 4d et 5s) est proche[15,16]. Ces oxydes de métaux de transition ont une bonne conductivité métallique (cas où les orbitales d sont à moitié remplies). Dans certains cas de synthèses non stœchiométriques de ces oxydes, la conductivité n'est que marginalement inférieure à celle des métaux utilisés. Ils présentent une stabilité remarquable contre les attaques chimiques et électrochimiques. Plusieurs études ont permis d'élucider les propriétés électrocatalytiques des oxydes de métaux de transition, tels que RuO_2 , IrO_2 , Fe_3O_4 , NiO , TiO_2 , CrO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 et MnO_2 [17,18]. L'ordre décroissant d'activité est le suivant : RuO_2 et $\text{IrO}_2 >$ oxydes de Co et de Ni $>$ oxydes de Fe, Pb et Mn. Un intérêt a été porté sur l'oxyde de manganèse à cause de son faible coût et de ses propriétés électrocatalytiques tout de même élevées pour la RRO[19]. Quant au nickel, il présente de bonnes performances pour la RDO.

Des études réalisées avec ce métal ont permis d'atteindre des densités de courant élevées, de l'ordre de 350 mA/cm^2 pour une surtension de 250 mV dans une solution aqueuse de KOH 30 % à 70°C [7]. En solution alcaline, il se forme du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à la surface de l'électrode impliquée dans la RDO[7,20]. L'inconvénient majeur est la formation de la phase résistive NiO_2 qui nuit à la performance de l'électrode à long terme[21]. Pour contourner ce problème, le potentiel anodique est maintenu à un maximum de 1,56 V vs E.N.H.

- Les pyrochlores

Les pyrochlores sont des oxydes de structure cubique à face centrée qui peuvent être décrits par la formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, où A= Pb ou Bi, B= Ru ou Ir contenant un réseau cubique B_2O_6 d'octaèdres de coin partagés, interconnecté par $\text{A}_2\text{O}'$. Les sites O' sont coordonnés de façon tétraédrique aux cations A alors que les sites O sont coordonnés à deux cations A et deux cations B. Les oxygènes O' peuvent être partiellement ou totalement absents (Figure 1.4). Ces oxydes peuvent être utilisés comme électrode bifonctionnelle à air en milieu alcalin[12,22]. Ils favorisent la réduction de l'oxygène par la voie indirecte ($2\text{e}^- + 2\text{e}^-$), ce qui a été démontré avec l'utilisation d'une électrode à disque et à anneau RRDE[4]. Outre ce constat, les problèmes liés à l'utilisation de ces oxydes sont leur manque de stabilité électrochimique (ils se corrodent lentement avec le temps), leur toxicité et leur manque de pureté de phase cristalline dû à la présence de PbO et de RuO. Le pyrochlore Pb-Ru a été le premier identifié par Horowitz et al.[23] comme étant un électrocatalyseur actif pour la RRO avec des performances assez similaires à celles des métaux nobles en milieu alcalin. La composition chimique de l'oxyde est fortement liée à son activité catalytique. La présence du couple redox $\text{Ru}^{5+}/\text{Ru}^{4+}$, dont le potentiel est situé entre ceux de la RDO et de la RRO, ainsi que l'interaction Ru-O-Ru, lui confèrent l'activité électrocatalytique pour ces deux réactions, nécessaires au fonctionnement des piles zinc-air rechargeables. Pour surmonter le phénomène de corrosion de ces oxydes lors de la RDO, il est possible d'incorporer le catalyseur dans une matrice polymérique[24].

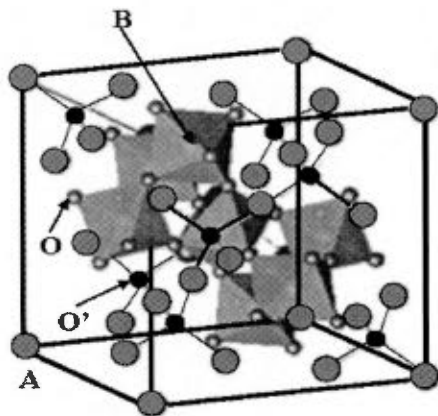


Figure 1.4 Structure cubique du pyrochlore $A_2B_2O_6O'$ [8].

- Les oxydes pérovskites

Les oxydes pérovskites sont du type ABO_3 , où A est un gros cation et B un petit cation. La structure idéale est cubique, avec le cation A au centre du cube et 12 fois coordonné aux anions oxygène situés au milieu des arêtes; l'atome B occupe les sommets et est 6 fois coordonné (Figure 1.5). L'intérêt des pérovskites est lié au fait qu'un grand nombre de métaux peuvent donner des structures stables[16]. Matsumoto et al.[25] ont étudié l'activité électrocatalytique des pérovskites pour la RRO en utilisant une variété de compositions, et les oxydes $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ et $LaNi_{1-x}M_xO_3$ ($M = Fe, Co$) ont présenté les meilleures activités. Muller et al.[26] ont démontré, en utilisant comme support conducteur du Vulcan XC-72R graphitisé, que $La_{0.6}Co_{0.4}O_{3-\delta}$ pouvait être utilisé comme électrode bifonctionnelle pour les accumulateurs zinc-air en milieu alcalin. La limite de ce matériau est la destruction partielle de sa morphologie, ce qui limite le cycle de vie de l'électrode à 1400 h.

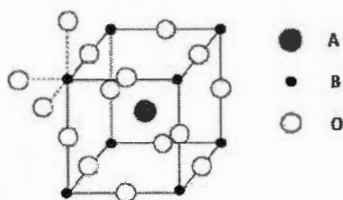


Figure 1.5 Structure idéale du pérovskite ABO_3 [8].

- Les oxydes spinelles

Les oxydes de structure spinelle possèdent la formule AB_2O_4 . Ils sont cubiques à face centrée dans le cas idéal (Figure 1.6), avec les cations A et B localisés respectivement dans les sites tétraédriques et octaédriques [15]. Les oxydes à base de cobalt présentent d'excellentes propriétés électrocatalytiques pour la RDO et la RRO. Plusieurs études ont été entreprises sur les oxydes Co_3O_4 [27], $NiCo_2O_4$ [28], et $MnCo_2O_4$ [29] pour la catalyse de la RRO en milieu alcalin. L'étude de King et Tseung[30] sur le $NiCo_2O_4$ pour la RRO a montré une grande activité électrocatalytique (250 mA/cm^2 à $0,65 \text{ V}$ vs E.N.H dans une solution aqueuse de KOH 5 N à 25°C). L'utilisation du Téflon comme agent liant a permis d'atteindre une densité de courant de 25 mA/cm^2 à $0,75 \text{ V}$ après un test de 130 h[23].

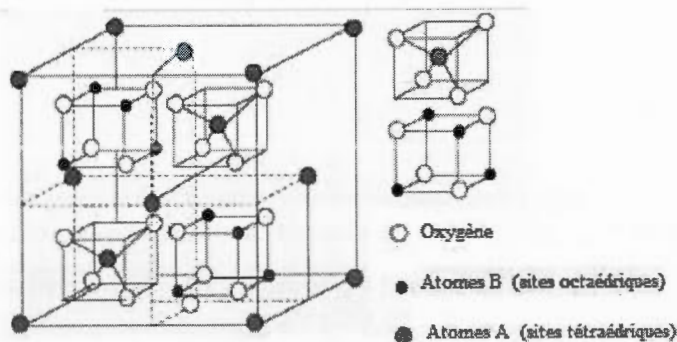


Figure 1.6 Structure cubique de la spinelle AB_2O_4 [8].

D'autres recherches menées dans notre laboratoire ont mis en évidence les propriétés électrocatalytiques des oxydes spinelles $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [31,32] et $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ [32] (x compris entre 0 et 1) pour la RDO et la RRO. Ces études ont montré une grande activité pour la RRO avec un transfert direct à 4 électrons. Le dopage de Co_3O_4 par le cuivre augmente l'activité électrocatalytique alors que l'introduction supplémentaire du manganèse permet d'augmenter les surfaces spécifiques et la stabilité du matériau. La présence des espèces Cu^{2+} dans les sites tétraédriques de la structure spinelle induit une augmentation du rapport $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, le Co^{3+} étant favorable à l'adsorption de l'oxygène. Des études plus approfondies sur la composition de l'oxyde mixte de cobalt, de manganèse et de cuivre ($\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$) ont montré que les meilleures propriétés électrocatalytiques géométriques sont obtenues pour la composition $x=0,6$ [4].

1.4.2. Les supports conducteurs

- Le noir de carbone

Le support conducteur est un matériau de soutien à l'électrocatalyseur. Il est utilisé pour maximiser la disponibilité de la zone de surface de taille nanométrique pour le transfert d'électrons et facilite la collecte et le transfert efficaces des électrons à la surface du collecteur de courant. Le noir de carbone, en raison de sa grande surface spécifique, sa conductivité élevée et son faible coût, a été largement utilisé comme support de base dans les cellules électrochimiques. Cependant, la dégradation des performances des catalyseurs avec le carbone comme support lors de la recharge de la pile zinc-air, à potentiel et température élevés, est causée par la corrosion du carbone par le peroxyde HO_2^- formé pendant la RRO. À des températures inférieures à 75°C , le carbone est considéré suffisamment stable dans une solution alcaline. De plus, l'oxygène formé pendant la recharge peut réagir avec le noir de carbone et l'oxyder. Malgré la corrosion du carbone, son utilisation comme support conducteur est avantageuse puisqu'il présente une activité lors de la décharge en formant du peroxyde d'hydrogène [33].

- L'oxyde de titane
- L'Ebonex

L'Ebonex, de formule générale Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$), est un matériau très conducteur ($\sigma \approx 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$)[4]. Les oxydes Ti_4O_7 et Ti_5O_9 ont attiré beaucoup d'attention en tant que support conducteur[34]. Ces oxydes présentent une conductivité et une stabilité chimique à température ambiante analogues à celles du noir de carbone et du graphite. La stabilité à la corrosion de ces oxydes dans des milieux électrolytiques aqueux est très élevée et ils ne forment pas d'hydruure en contact avec l'hydrogène[4].

- Le dioxyde de titane

Le TiO_2 est un semi-conducteur de large bande interdite (3,2 eV pour la phase anatase et 3,0 eV pour la phase rutile)[4]. Le dioxyde de titane non dopé est utilisé comme photoanode dans les piles solaires à pigment photosensible. Il a été étudié pour plusieurs applications technologiques[35] incluant les matériaux électrochromiques et la photocatalyse. Le TiO_2 est généralement caractérisé par les phases brookite, anatase et rutile (Figure 1.7)[4]; les phases anatase et rutile sont plus ordonnées que la phase brookite. La phase rutile est la plus stable et aussi l'une des plus étudiées[36]. La phase anatase peut être perçue comme un réseau d'octaèdres parallèles, tandis que la forme rutile comme un réseau plus compact d'octaèdres retournés de 90° . La différence s'observe par une maille beaucoup plus longue dans le cas de la phase anatase.

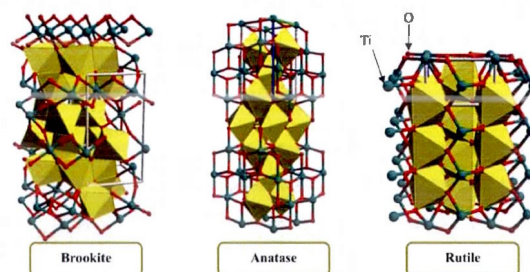


Figure 1.7 Les trois principales phases du dioxyde de titane[4].

Des études ont montré que le dopage du dioxyde de titane par des ions niobium pentavalents (Nb^{5+}) permet à ces ions de pénétrer dans la structure cristalline anatase du TiO_2 , empêchant sa transformation en la phase rutile. Cet effet a été attribué à l'extra de valence des ions niobium qui réduit les lacunes d'oxygène dans la phase anatase. De récentes études effectuées dans notre laboratoire sur l'oxyde $\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0,05$ et $0,1$)[37] ont démontré que la phase rutile du matériau de composition $\text{Nb}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_2$, après recuit à 1050°C , offre la plus grande activité électrocatalytique pour la RDO. La phase rutile présente cependant des surfaces spécifiques trop faibles, diminuant celle du catalyseur dispersé et réduisant de ce fait l'activité de l'électrode pour la RRO. Par ailleurs, la RRO implique la formation de peroxyde d'hydrogène avec une surtension élevée et des densités de courant intrinsèques enregistrées plus faibles que pour la forme anatase.

1.5. Généralités sur les méthodes de synthèse utilisées

1.5.1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse qui permet d'obtenir des matériaux vitreux par des réactions chimiques simples sans recourir à la fusion. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures voisines de la température ambiante (25 à 150°C), par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stoechiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé.

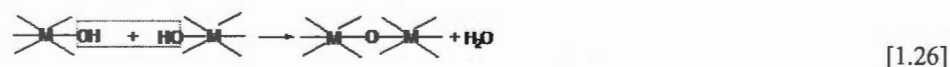
Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent à leur tour être traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, de zirconium, d'aluminium et de titane. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications. Les liaisons chimiques du gel assurent la cohésion mécanique du matériau. Le gel correspond à la formation d'un réseau

tridimensionnel de liaisons de Van der Waals[4]. L'intérêt de ce procédé est d'obtenir des particules nanométriques poreuses avec une distribution homogène des différents éléments et des surfaces spécifiques élevées[4, 38].

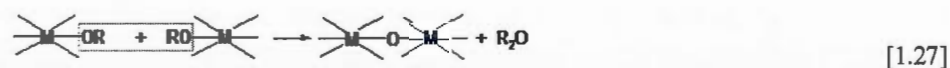
Le processus sol-gel se déroule via des réactions de polymérisation inorganiques en solution à partir de précurseurs d'alcoxydes métalliques ($M(OR)_n$), où R est un groupement organique et M un métal. Cette polymérisation se déroule en deux étapes, l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par l'eau. Le but de l'hydrolyse est de favoriser des fonctions réactives M-OH; on assiste alors à la conversion des fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol (Équation 1.25) :



La condensation est l'étape de la conversion des fonctions hydroxy en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation avec la formation de ponts oxo par réactions d'oxolation avec élimination d'eau ou d'alcool : c'est une étape de déshydratation qui conduit à formation du gel. Deux chemins sont possibles [4, 39]. L'atome métallique central peut être coordonné par des groupements hydroxo, oxo, et aqua (Équation 1.26) :



L'autre possibilité est une réaction de condensation entre deux molécules d'alcoxydes métalliques et il s'en suit l'élimination d'un éther (Équation 1.27) :



1.5.2. La méthode de synthèse «Template»

La découverte des matériaux mésoporeux organisés en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil a été un tournant dans l'histoire des nanomatériaux[40]. Les solides inorganiques

microporeux et mésoporeux (les micropores pour des diamètres inférieurs à 2 nm, les mésopores pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm[34]) se sont montrés d'une grande utilité en tant que catalyseurs en raison de leur grande surface interne. En général, les matériaux microporeux sont des solides cristallins, comme les zéolites[41]. La silice peut être utilisée dans la fabrication de solides mésoporeux. La taille des pores peut être contrôlée par l'intercalation d'espèces tensioactives entre les silicates[42]. Les plus grandes dimensions des pores trouvées jusqu'ici sont de l'ordre de 10 à 12 Å pour les métallophosphates[43] et d'environ 14 Å pour le minéral cacoenite[44].

La synthèse de matériaux poreux a connu une attention particulière ces dernières années. Des avancées ont été accomplies dans le contrôle de la structure, de la composition et de la morphologie des matériaux pour diverses applications telles que les catalyseurs, les capteurs et les accumulateurs d'énergie. Dans le but d'augmenter la taille des pores des zéolites pour des études catalytiques, l'équipe du Dr Kresge[45] a élaboré une technique pour faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles d'agents tensioactifs par voie sol-gel, pour ensuite éliminer l'agent tensioactif en vue de créer des pores. La taille des pores étant liée aux agents tensioactifs, des agrégats plus volumineux ont été utilisés pour obtenir des matériaux de larges pores. L'utilisation des matériaux silicatés a permis d'obtenir des matériaux de taille de pore uniforme avec des arrangements selon une symétrie hexagonale[40].

Au cours de ces dernières années, des percées ont été réalisées dans ce domaine[46], et une série de nouveaux supports de catalyseurs et nanoréacteurs ont vu le jour. Du point de vue des applications, par exemple dans la catalyse, les sites actifs sont souvent situés dans les micropores et mésopores, tandis que les macropores favorisent le transfert de masse. Plusieurs nouvelles stratégies ont été développées pour la fabrication de matériaux poreux, en particulier la création de matériaux mésoporeux qui se reflète dans les nombreuses publications relatives à ce domaine. Le Méthode «template» [47], qui implique une réplique plus ou moins directe du système de pores à partir d'un moule, semble être l'une des voies de synthèse les plus prometteuses pour créer des matériaux poreux. La forme et la

taille des pores sont contrôlées par le moule utilisé. Pour certains matériaux mésoporeux, différentes voies de synthèses sont possibles à l'aide de cristaux liquides ou de cristaux colloïdaux utilisés comme «Template» [48, 49]. Dans ces cas, une réplique relativement précise du modèle est créée. Ce processus de réplication peut être si parfait que l'on est tenté d'utiliser le terme «coulée nanométrique» pour décrire ce processus, ce qui implique que le «Template» est effectivement utilisé comme un moule fidèle à produire les matériaux mésoporeux ou microporeux avec une taille des pores contrôlable et avec la morphologie des pores, la distribution poreuse, la composition du réseau ainsi que la forme macroscopique désirées.

En général, deux types de «Template» sont définis : le «Template» dit rigide et le souple. Ces caractéristiques jouent un rôle très important dans les propriétés des matériaux poreux reproduits. La coulée nanométrique (reproduction quasi parfaite de la structure poreuse initiale) à partir de «Templates» souples est utilisée pour des espèces organiques, souvent des polymères, qui permettent la formation de cristaux[50, 51]. Pour sa part, le «Template» rigide est réalisé avec la silice mésoporeuse pour la coulée nanométrique de matériaux tels que le carbone[52] ou des oxydes métalliques[53]. Ici, la structure des pores de la silice peut être transférée aux matériaux de compositions différentes. La coulée nanométrique avec le «Template» rigide comprend trois étapes essentielles (Figure 1.8). Un réseau en trois dimensions des pores est nécessaire dans le «Template» pour créer une réplique stable. Après imprégnation liquide dans les espaces vides du moule avec le précurseur, le moule doit être facilement et complètement enlevé pour obtenir les répliques.

Dans le but de contrôler la morphologie et les paramètres structuraux des répliques, le moule doit avoir une morphologie et une structure précises. Ces exigences doivent être prises en compte pour la sélection du «Template» rigide à utiliser dans les voies de coulée nanométrique. La silice mésoporeuse ordonnée représente un modèle idéal dur, utilisable comme moule pour les mésostructures avec des compositions différentes pour ordonner le carbone mésoporeux[52] et des oxydes métalliques[54]. La silice est relativement facile à extraire après formation du réseau ordonné car elle se dissout dans le HF ou le NaOH.

Alternativement, les charbons mésoporeux à structure squelette solide sont des choix appropriés en tant que «Templates» rigides dû à leur excellente stabilité structurelle lors du traitement thermique et à leur résistance aux attaques chimiques. Un avantage avec le carbone est le fait qu'il est beaucoup plus facile à enlever que la silice, souvent par simple combustion. Il faut souligner que la coulée nanométrique est adaptée pour les matériaux qui sont stables dans les conditions utilisées, dans du NaOH concentré ou du HF dans le cas de la silice, ou à haute température allant jusqu'à 500°C dans des environnements oxydatifs, dans le cas du carbone.

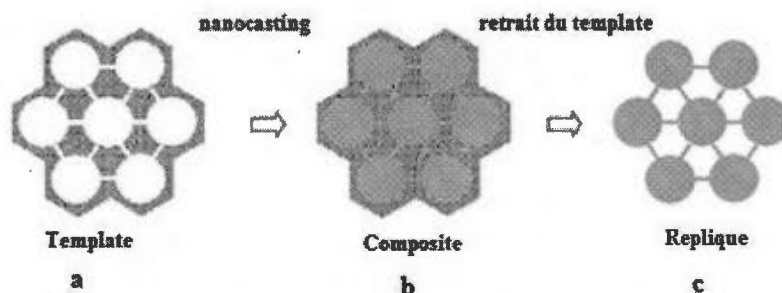


Figure 1.8 Illustration de la méthode de synthèse «Template» ou «nanocasting» :
(a) le modèle ; (b) l'étape de coulée ; (c) la suppression du modèle[55].

1.5.3. Problématique et hypothèse de travail

La performance des piles zinc-air est limitée par la cinétique lente de la RRO et de la RDO à la surface des matériaux utilisés comme électrode bifonctionnelle (même matériau d'électrode pour la RRO et la RDO). De plus, la faible surface et la faible conductivité des matériaux d'électrode non métalliques (oxydes) favorisent l'utilisation d'un support conducteur comme le noir de carbone qui privilégie la formation du peroxyde d'hydrogène lors de la RRO (mécanisme à $2e^-$). Pour une application éventuelle de cette technologie, l'efficacité, le coût et la stabilité à long terme de l'électrode bifonctionnelle à air doivent être améliorés avant tout autre facteur. En ce sens, les précédentes recherches menées dans notre laboratoire ont démontré que l'oxyde de structure spinelle $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$, préparé par la méthode sol-gel, présente de bonnes activités électrocatalytiques pour la RRO et la RDO lorsqu'une électrode tournante à disque de carbone vitreux et à anneau d'or (RRDE) est utilisée comme substrat dans une solution aqueuse de KOH 1 M à 22°C.

La limite observée de ces études précédentes se présente en deux points principaux :

- Le substrat de carbone vitreux, sur lequel est déposé le film d'oxyde spinelle, mène à un courant relativement faible, limité par la diffusion des espèces électroactives à l'interface électrode/solution lors de la réduction de l'oxygène.
- La nécessité d'utiliser le Vulcan (noir de carbone) comme support conducteur dans des proportions considérables, soit 25 % en masse dans le film, est néfaste pour la durabilité des matériaux d'électrodes dû à la formation du peroxyde d'hydrogène.

Dans le but d'améliorer les performances du catalyseur, une nouvelle méthode de synthèse, soit la méthode «Template» appelée aussi «nanocasting», et un nouveau substrat, soit le carbone vitreux réticulé (CVR), ont été étudiés. La méthode «nanocasting» pourra ainsi être comparée à la méthode sol-gel employée précédemment. Tel que discuté à la section 5.2, la méthode «nanocasting» devrait permettre de synthétiser des particules d'oxyde catalyseur possédant une grande surface spécifique, bénéfique pour accroître le nombre de sites actifs en contact avec le milieu électrolytique. Pour sa part, le CVR est une forme de carbone vitreux obtenue à haute température sous atmosphère contrôlée par pyrolyse de

résines polymériques. Il s'agit d'une mousse rigide et poreuse avec une structure en nid d'abeilles (Figure 1.9). Plusieurs porosités sont disponibles, variant de 10 à 100 ppi (pores par pouce linéaire). Celui utilisé dans ce travail possède une porosité de 100 ppi, un volume mort de 97% contre 0% pour le carbone vitreux[56], donc moins dense (Tableau 1.2), ainsi qu'une grande surface de contact, de l'ordre de $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$. Le carbone vitreux réticulé se présente comme un matériau de choix en électrochimie dû à sa rigidité, sa grande conductivité électrique et ses propriétés hydrodynamiques. L'utilisation du CVR devrait permettre d'augmenter le volume de l'électrode à base de l'oxyde spinelle en contact avec le milieu électrolytique. De plus, nous pouvons espérer diminuer la proportion de noir de carbone (support conducteur) mélangé au catalyseur en raison du meilleur contact établi entre les particules d'oxyde et le substrat.

Plusieurs études ont été réalisées sur le CVR, tant comme électrode poreuse que dans divers domaines, notamment en chimie analytique où il est utilisé comme électrode dans les détecteurs électrochimiques utilisés en HPLC[57]. Les équipes de Strong[58] et Suga[59] ont utilisé le CVR oxydé par un mélange acide (HNO_3 et H_2SO_4) pour augmenter le nombre de groupes acide carboxylique en surface. Ces groupes ont par la suite été transformés en chlorure d'acide en utilisant du chlorure d'oxalyle pour favoriser la fixation d'ions métalliques présents en solution par formation d'amide. Pour leur part, Saleh et al.[60] ont obtenu des résultats comparables en RRO à ceux de l'électrode de carbone vitreux en milieu acide (H_2SO_4), avec l'obtention d'un courant limite pour le carbone vitreux. Cheng et Gyenge[61] ont utilisé le CVR pour la fabrication d'électrodes pour les piles à combustible et pour d'autres applications dans les batteries par électrodéposition d'un alliage de Pt-Ru sur du CVR. La surface plus rugueuse du CVR a contribué à l'augmentation du nombre de sites de dépôt de l'alliage. Ce dépôt a permis d'améliorer l'activité catalytique du CVR pour l'oxydation du méthanol. Sur le plan environnemental, Pletcher et Alvarez-Gallegos[62] ont utilisé le CVR pour produire le peroxyde d'hydrogène employé pour oxyder les traces de composés organiques présents dans l'eau des effluents[63, 64].

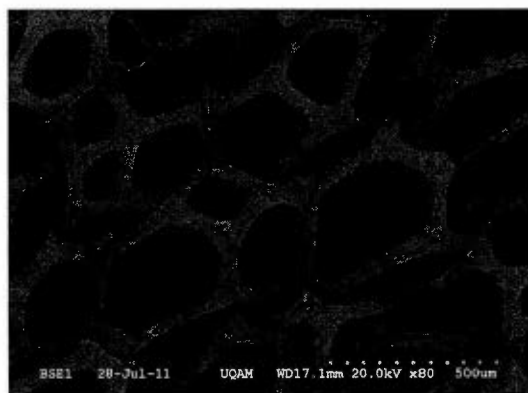


Figure 1.9 Micrographie électronique à balayage du carbone vitreux réticulé (CVR).

Tableau 1.2 Propriétés du CVR et du carbone vitreux[56]

Caractéristiques	CVR 100 ppi	Carbone vitreux
Densité (g/cm ³)	0,048	1,65
Volume mort (%)	97	0
Dureté (Mohs)	6-7	6-7
Résistivité (Ω cm, à 25°C)	0,47- 0,69	0,001
Conductivité thermique (cal cm s °C, à 10 ⁻⁴ Torr)	0,08-1,2×10 ³	0,01-0,02
Résistance à la tension (kg/cm ²)	3-12	0,01-0,02

1.5.4. Les objectifs du travail

Dans le but de réaliser la synthèse et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques d'un nouveau matériau d'électrode pour les accumulateurs zinc-air, actif autant pour la réaction de dégagement de l'oxygène (mode de recharge) que pour la réaction de réduction de l'oxygène (mode de décharge) en milieu alcalin, nous nous sommes intéressés à un oxyde mixte de cobalt, de cuivre et de manganèse ($\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$) synthétisé par deux procédés, à savoir la voie sol-gel et la méthode «nanocasting», et recuit à deux différentes températures, soit 350°C et 400°C.

Le premier objectif du travail est la préparation du catalyseur $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ par voie sol-gel et sa caractérisation physico-chimique et électrochimique afin de comprendre l'effet de la température de recuit sur ses propriétés. Pour ces études, le carbone vitreux sera utilisé comme substrat.

Le second objectif vise l'amélioration des performances obtenues avec le carbone vitreux en utilisant le carbone vitreux réticulé avec sa grande surface spécifique, ses larges pores et son caractère conducteur qui pourraient conduire à réduire la proportion de noir de carbone dans le film composite en partie responsable de la dégradation des matériaux d'électrodes (formation de peroxyde d'hydrogène lors de la RRO).

Enfin, un troisième objectif privilégie l'utilisation d'une nouvelle méthode de synthèse de l'oxyde spinelle, soit le «nanocasting», dont la caractérisation permettra de comprendre entre autres l'effet de la distribution des pores sur les performances électrocatalytiques du matériau.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Méthodes de synthèse utilisées

Dans le but d'améliorer les performances du catalyseur $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$, deux méthodes de synthèse ont été utilisées dans ce travail. La méthode sol-gel réalisée dans des conditions de température douce (25 à 150 °C), par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Par ailleurs, la synthèse par «nanocasting» basée sur l'utilisation de matériaux silicatés permet d'obtenir des matériaux de taille de pore uniforme.

2.2. Synthèse sol-gel du catalyseur $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$

La poudre du catalyseur $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ a d'abord été synthétisée en employant une méthode sol-gel. Pour cela, une solution a été préparée par un mélange stœchiométrique des précurseurs métalliques à partir de solutions mères ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,364 M (Aldrich, 98 %); $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,360 M (Aldrich, 98 %) et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,374 M (Aldrich, 98 %)) préalablement préparées dans de l'éthanol anhydre acidifié (2,5 %) avec HNO_3 concentré (Anachemia, ACS, 68-70 %) afin d'éviter une hydrolyse. Le mélange contient 54,95 mL, 11,11 mL et 16,04 mL des solutions précurseurs de Co, Cu et Mn, respectivement. Il a été porté à reflux pendant 4 h sous agitation afin de permettre l'hydrolyse thermique qui conduit à la formation d'un sol. Un gel est obtenu en évaporant le solvant sous vide à 40°C à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rose Scientific Ltd.). Le séchage du gel, à la même température et sous vide, donne un xerogel de couleur violette. Pour obtenir une poudre de l'oxyde désiré, le xerogel a été broyé à l'aide d'un mortier en agate et recuit à 350°C ou à 400°C pendant une heure dans un four tubulaire sous pression atmosphérique d'air (Lindberg/Blue M, modèle TF55035A).

2.3. Synthèse par « nanocasting » du catalyseur $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$

La synthèse par « nanocasting » passe d'abord par l'obtention du moule qui est utilisé pour contrôler la structure poreuse. Dans notre cas, le KIT6 100 a été choisi à cause de sa capacité à reproduire une réplique totale.

- Synthèse du KIT6 100

La silice utilisée pour cette étude est du KIT6 100. Pour l'obtenir, la procédure décrite par Kleitz et al.[65] a été employée. Tout d'abord, 6 g de Pluronic P123 sont dissous dans 217 g d'eau distillée, puis 11,8 g de HCl (35 %) sont ajoutés au mélange qui est chauffé à 35°C à l'aide d'un bain thermostaté. 6 g de butanol sont alors ajoutés à cette solution sous agitation. Après 1 h, 12,9 g de tétraéthoxysilane (>98 %, TOES), qui est la source de silice, sont ajoutés. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h à 35°C, ce qui conduit à un précipité blanc. La suspension est maintenue à 100°C (d'où le nom KIT6 100) dans un four pendant 24 h sans agitation dans un pot en polypropylène fermé. Après filtration du soluté sans lavage, le solide est séché à 100°C pendant 24 h. Le Pluronic P123 est alors partiellement extrait avec de l'éthanol en agitant la suspension éthanol-solide pendant au moins 4 h. Après filtration et séchage, la poudre est calcinée à l'aide d'un four programmable (Lindberg/Blue M, modèle TF55035A) en employant une rampe de température de 1°C/min jusqu'à 550°C, puis un maintien à cette température pendant 3 h. La poudre de KIT6 100 est conservée sous vide pour être ensuite utilisée dans la synthèse « nanocasting ».

- Synthèse du catalyseur

Un mélange stœchiométrique des précurseurs métalliques, à partir de solutions mères ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,82 M; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,84 M et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,83 M) préparées dans de l'éthanol anhydre acidifié (2,5 %) avec HNO_3 concentré, a d'abord été obtenu. Pour un volume total de 7,28 mL, on prélève respectivement 4,88 mL, 0,95 mL et 1,45 mL des solutions de Co, Cu et Mn. Le mélange a été porté à reflux pendant 4 h sous agitation afin de permettre l'hydrolyse thermique. Ensuite, après refroidissement, 0,4 g de silice (KIT6 100) a

été ajouté à 4 mL du sol contenu dans un flacon en polypropylène. La suspension a été agitée pendant une nuit afin de favoriser la pénétration de la solution dans les pores de la silice. Le solvant a ensuite été évaporé à 80°C à l'aide d'un bain thermostaté. La poudre obtenue a été maintenue à 200°C sous air sec pendant 10 h afin d'éliminer les nitrates et l'eau pour libérer la partie non occupée des pores.

- Deuxième imprégnation

Une deuxième imprégnation a pour but d'augmenter la quantité d'oxyde en utilisant la même silice. Pour cela, le xerogel a été mis en suspension dans les 3,28 mL de sol restants et laissé en agitation pendant une autre nuit. Après évaporation du solvant, le matériau composite a à nouveau été maintenu à 200°C pendant 10 h puis calciné à 350°C ou 400°C pendant 2 h sous air sec.

- Élimination de la silice

Afin d'éliminer la silice, les poudres composites ont été mises en suspension dans une solution de NaOH 1 M (25 mL), agitées pendant une nuit avant d'être filtrées et lavées à l'éthanol, puis séchées à 50°C. Un deuxième lavage a été effectué dans les mêmes conditions. Les poudres ont ensuite été séchées et passées au mortier avant leur utilisation.

Les particules obtenues par ces deux méthodes ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques et électrochimiques présentées ci-dessous.

2.4. Caractérisations physico-chimiques

2.4.1. Absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solution. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état fondamental.

Lorsqu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Comme cet état est instable, l'atome retourne immédiatement à son état fondamental en libérant une énergie lumineuse. Lors du processus d'absorption atomique, l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état fondamental absorbe cette énergie à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse. La lampe émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe. Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz, ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base, ce qui produit l'énergie lumineuse désirée. L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière. Selon la loi de Beer-Lambert (Équation 2.1), l'absorbance (A) est proportionnelle au coefficient d'absorption molaire de la substance analysée (a), à la longueur du trajet optique (b) et à la concentration molaire de la solution (c).

$$A = abc, \text{ où } A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad [2.1]$$

Avec I = intensité après absorption par les atomes, I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant, en pratique, cette relation n'est pas toujours linéaire. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée (erreur sur la fidélité, pas de proportionnalité entre concentration et absorbance) ou si les concentrations

sont trop faibles (problème de limite de détection). L'intervalle de concentration acceptable pour le dosage est en général donné par le fabricant. Il dépend de la raie de dosage utilisée.

Dans le cas de cette étude, les éléments Co, Cu et Mn ont été analysés à l'aide d'un spectromètre atomique de la compagnie Varian, modèle SpectrAA 220FS. Des lampes de Co ($\lambda=240,7$ nm), Cu ($\lambda=324,8$ nm) et Mn ($\lambda=279,5$ nm) ont été employées pour effectuer ces analyses. Les échantillons à doser ont été dissous dans de l'eau régale (mélange de 3 volumes d'acide chlorhydrique et d'un volume d'acide nitrique, le tout agité pendant 24 heures). Les solutions étalons de cobalt, de cuivre et de manganèse ont été préparées à l'aide des standards Co (Fluka Analytical 1000 ppm +/- 4 %), Cu (Fisher Scientific, 1000 ppm +/- 1 %) et Mn (Fisher Scientific, 1000 ppm +/- 1 %) diluées pour obtenir des étalons de 1, 2, 3, 4 et 5 ppm.

2.4.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de fournir des informations sous forme d'images lumineuses sur la morphologie et la topographie d'un échantillon solide. Ces images proviennent de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un volume microscopique de l'échantillon étudié. Le microscope électronique à balayage est constitué essentiellement d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache appelée spot, déplacée ligne par ligne afin de balayer la surface rectangulaire étudiée. La source d'électrons est une cathode composée d'un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. L'impact d'un flux d'électrons primaires qui atteint la surface d'un échantillon solide provoque l'émission des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires et de plusieurs autres types d'électrons[2] (Figure 2.1). Un détecteur recueille sélectivement ces électrons et les transforme en signal à un écran afin d'obtenir des images. Seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés; ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon, mais on peut

également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

La morphologie de la surface des poudres de $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ a été analysée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil Hitachi S-4300 SE/N. La composition chimique semi-quantitative des poudres a été déterminée par analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX Detector, Sapphire) intégré au microscope électronique à balayage. La spectroscopie X à dispersion d'énergie utilise les rayons X caractéristiques générés dans un échantillon irradié par un faisceau d'électrons pour l'identification des éléments chimiques.

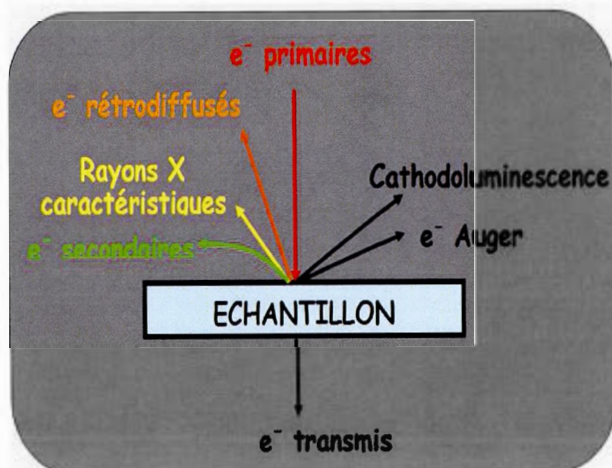


Figure 2.1 Interaction d'un électron primaire avec l'échantillon[66].

2.4.3. Mesures d'isothermes d'adsorption (BET)

L'information de l'aire massique d'un échantillon, appelée surface spécifique (a), présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation de phases gazeuses ou liquides. La surface spécifique définit la surface totale par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes ou aux molécules. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux. Plusieurs méthodes permettent de mesurer cette surface spécifique. La méthode la plus répandue fait appel à l'adsorption. L'appareillage (Autosorb-1, AS1MP-VP6) utilisé pour la mesure de surface spécifique est présenté à la Figure 2.2. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon telles que l'aspect (poudre ou corps consolidé), la géométrie et la valeur de la surface : faible, c'est-à-dire inférieure à $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ou élevée lorsqu'elle est supérieure à $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.



Figure 2.2 Appareil de mesure de la surface spécifique et de la microporosité.

Le principe de mesure de la surface spécifique (a) est illustré à la Figure 2.3[67]. Soit A , une portion de la surface du solide entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. L'aire A se calcule à l'aide du nombre de moles d'adsorbat, n_m^a , nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire et de σ_m qui représente l'aire qu'occupe une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert de cette couche:

$$a = \frac{A}{m^s} = \left(\frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m \quad [2.2]$$

avec : m^s masse de l'adsorbant, N_A : constante d'Avogadro et A surface de la section de la molécule adsorbée.

Le paramètre σ_m peut être obtenu en utilisant la relation de Emmett et Brunauer :

$$\sigma_m = f(M/\rho^l N_A)^{2/3} \quad [2.3]$$

où $f=1,091$ est un facteur qui tient compte de l'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire, $M=28$ g/mol est la masse molaire de l'adsorbat et $\rho^l = 808,607$ kg/m³ est la masse volumique de l'adsorbat liquide.

Dans le cas du diazote (N_2) adsorbé à 77,4 K (température normale de liquéfaction), σ_m vaut environ 0,162 nm² [67]. Pour sa part, la valeur de n_m^a peut être déterminée à partir du début de la section linéaire de l'isotherme d'adsorption; cette méthode graphique permet d'obtenir la valeur de la surface spécifique.

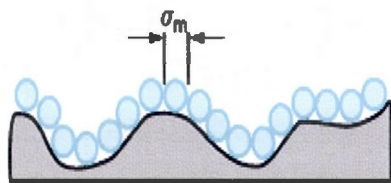


Figure 2.3 Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant[67].

- Isotherme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus dont la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et peut se produire dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. À température constante, on mesure la quantité de substance adsorbée lorsque la pression de l'adsorbat dans la phase gazeuse a atteint l'équilibre. La quantité de substance adsorbée (V_{ads}) peut être exprimée en nombre de moles ou en volume correspondant dans les conditions de température et de pression standards. On réalise cette mesure pour différentes valeurs de pression. La représentation de la quantité de substance adsorbée en fonction de la pression relative (P/P_0) à température constante est appelée isotherme d'adsorption :

$$V_{ads} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad [2.4]$$

où (P/P_0) est la pression relative à l'intérieur de la cellule.

- Classification des isothermes d'adsorption et des hystérésis d'adsorption

Les six isothermes de physisorption et les hystérésis généralement rencontrées sont présentés à la Figure 2.4A. L'isotherme d'adsorption de type I est obtenu avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent rapidement pour atteindre un plateau. C'est le cas du carbone activé et de certains oxydes poreux. L'isotherme d'adsorption de type II est obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Le point B indique dans ce cas l'achèvement de la première couche et le début de la multicouche. L'isotherme d'adsorption de type III ne présente pas de point B, c'est un cas rare d'isotherme retrouvé dans le cas de l'adsorption de l'azote sur le polyéthylène. Les interactions adsorbant/adsorbat jouent un rôle essentiel.

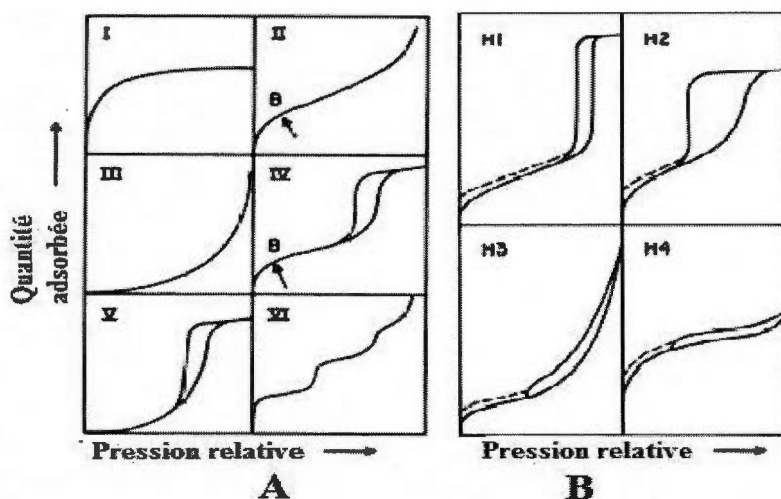


Figure 2.4 Classification des isothermes d'adsorption physique (A) et des hystérésis (B)[68].

L'isotherme d'adsorption de type IV présente une boucle hystérésis associée à la condensation capillaire dans les mésopores. L'allure de l'hystérésis varie en fonction de la forme des pores. À forte pression relative, l'adsorption est limitée. Le début de l'isotherme a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77 K). La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible[68]. Les isothermes d'adsorption de types III et V diffèrent des isothermes d'adsorption de types II et IV. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbat sont faibles, est observé par exemple dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe. Enfin, l'isotherme d'adsorption à marches de type VI est caractérisée par une adsorption multicouche par étapes sur une surface uniforme non poreuse. Ce type d'isotherme est retrouvé pour l'adsorption de l'argon ou du krypton sur le noir de carbone graphite à 77 K[68].

Les hystérésis apparaissant dans le cas des isothermes de physisorption multicouches sont généralement associées à la condensation capillaire dans les structures mésoporeuses. Il existe plusieurs formes possibles pour les boucles d'hystérésis. La Figure 2.4B illustre deux

types extrêmes, H1 et H4. Pour le type H1, les deux branches sont presque verticales et parallèles sur un domaine important de pression relative, tandis que le type H4 montre deux branches qui restent horizontales et parallèles. Les types H2 et H3 peuvent être considérés comme intermédiaires aux types H1 et H4. Le domaine de pression relative couvert par le cycle d'hystérésis dépend de la nature de l'adsorbat et presque pas de l'adsorbant.

Théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller)

La théorie BET est valide à basse pression relative (P/P_0 compris entre 0,05 et 0,30) lorsque seulement quelques couches d'adsorbat sont présentes. Cette théorie nécessite plusieurs simplifications et l'obtention expérimentale de l'isotherme BET permet de porter en graphique $\{x / C\}$, où $C = (n_m^a / m^s)(1 - x)$ et $x = P/P_0$, en fonction de P/P_0 en vue d'obtenir une courbe BET linéaire dans le domaine de pressions relatives compris entre 0,05 et 0,30. À partir de la pente (s) et de l'ordonnée à l'origine (b) de la droite BET, on trouve[67] :

$$C = s/b + 1 \quad \text{et} \quad n_m^a / m^s = 1/bC \quad [2.5]$$

À l'aide de la l'Équation 2.2, on calcule la surface spécifique.

- Distribution poreuse

La distribution poreuse du solide est déterminée à partir de la déconvolution de l'équation généralisée de l'isotherme d'adsorption (Équation 2.6). Cette équation représente l'isotherme expérimentale, équivalent à la sommation normalisée des isothermes théoriques spécifiques à chacun des pores de diamètres différents[7]:

$$N(P/P_0) = \int N(P/P_0, D) f(D) dD \quad [2.6]$$

où $N(P/P_0)$ est l'isotherme expérimentale, D est le diamètre du pore, $N(P/P_0, D)$ est l'isotherme théorique d'un pore de diamètre D et $f(D)$ est la fonction de la distribution poreuse à déterminer. L'équation 2.6 implique donc que l'intégralité de l'isotherme consiste en un

nombre d'isothermes individuels spécifiques à un pore donné multiplié par leur distribution relative, $f(D)$, sur un intervalle de dimension des pores.

La détermination de la distribution poreuse des matériaux synthétisés dans ce travail a été réalisée par la modélisation de système poreux basée sur la *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) avec l'azote comme adsorbant et en considérant un type de géométrie des pores de l'adsorbant comme celui d'une zéolite. Une seule branche d'adsorption est prise en compte pour cette modélisation basée sur les interactions intermoléculaires fluide-fluide (propriétés du volume) et fluide-solide (propriétés à l'interface), et qui permet une analyse simultanée de la microporosité et de la mésoporosité.

Dans le cas de notre étude, la détermination expérimentale de la surface spécifique et de la distribution poreuse des catalyseurs a été réalisée en utilisant des masses d'adsorbant de l'ordre de 0,16 g. Le dégazage a été fait à 200°C pendant 4 h, l'absorbant est l'azote à 77 K et P_0 vaut 760 mm Hg. La cellule utilisée est de 9 mm de diamètre sans anneau. Le logiciel AUTOSORB 1 version 1.53 a été utilisé pour les mesures et le traitement des données.

2.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but de déterminer la cristallinité des poudres de catalyseur préparées, des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées. La DRX consiste à bombarder un échantillon par un rayonnement X incident monochromatique d'une longueur d'onde connue (λ) et à mesurer l'intensité du rayonnement réfracté à une position (2θ). À partir de l'équation de Bragg (Équation 2.7), il est possible d'obtenir la distance entre les plans réticulaires (d_{hkl}), (hkl) étant les indices de Miller qui représentent les plans réticulaires parallèles, équidistants d'un motif caractéristique d'un réseau cristallographique donné.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad [2.7]$$

où θ est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à ces plans (Figure 2.5), n (nombre entier) est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique de rayons

X incidents. L'angle de diffraction est égal à 2θ , défini comme étant l'angle entre les faisceaux incidents et diffractés.

Dans notre étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Siemens D-5000 couplé à un détecteur au silicium avec des radiations $K\alpha_1$ ($\lambda=1,789 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ émises par une source de cobalt. L'enregistrement des spectres à grand angle a été effectué entre $2\theta=10^\circ$ et $2\theta=100^\circ$, alors que les spectres à faible angle ont été mesurés entre $2\theta=1^\circ$ et $2\theta=5^\circ$. Pour chacun des échantillons, un standard de silicium a été utilisé comme référence interne. Le dépouillement des spectres a été réalisé grâce au logiciel DIFFRACPlus EVA (Bruker AXS inc.) permettant de soustraire les raies secondaires de la radiation $K\alpha_2$.

La taille moyenne des cristallites du catalyseur (D_{hkl}) a été déterminée à l'aide de la formule de Scherrer en utilisant comme référence le pic principal (311) de la phase spinelle selon l'équation 2.8 :

$$D_{hkl} = \frac{K_{sc}\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [2.8]$$

où K_{sc} est un coefficient généralement d'une valeur de 0,9, λ est la longueur d'onde de la source de radiation (Co : $1,7890 \text{ \AA}$) utilisée et β est un paramètre (en radians) relié à l'élargissement du pic causé par le diffractomètre, obtenu à l'aide de l'équation (2.9) où B est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction associé au plan (hkl) en radians et b est la largeur à mi-hauteur du pic d'une référence bien cristallisée. Pour la structure spinelle Co_3O_4 cristallisé à 800°C , $b = 2,62 \times 10^{-3}$ radian[4]. La valeur de b a été négligée dans le calcul de β .

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)} \quad [2.9]$$

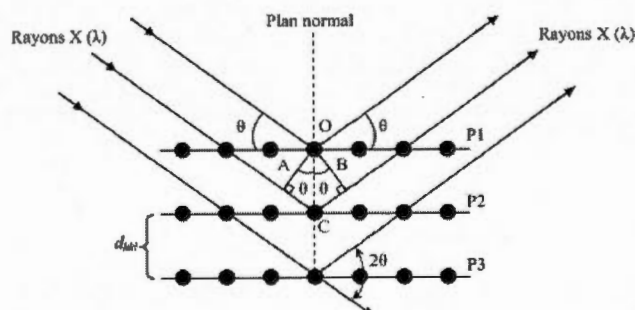


Figure 2.5 Phénomène de diffraction des rayons X sur des plans cristallins d'indices de Miller (hkl) et de distance interréticulaire d_{hkl} [69].

2.4.5. Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

Cette technique renseigne sur la composition de surface d'un échantillon de même que sur l'état d'oxydation des éléments présents et leur environnement chimique. Comme le montre la Figure 2.6, cette technique consiste à analyser le spectre d'énergie cinétique des électrons de cœur éjectés des atomes de surface suite à l'irradiation par des rayons X monochromatiques possédant une énergie ($h\nu$) relativement faible, de l'ordre de 15 keV dans des conditions de vide très importantes (pression de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} atm). La surface irradiée de l'échantillon est comprise entre 20-50 Å d'épaisseur. Si E_C est l'énergie cinétique des photoélectrons et $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, la différence entre ces énergies représente l'énergie de liaison (E_{liaison}) des électrons avec le noyau (Équation 2.10)[4] :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_C - \phi \quad [2.10]$$

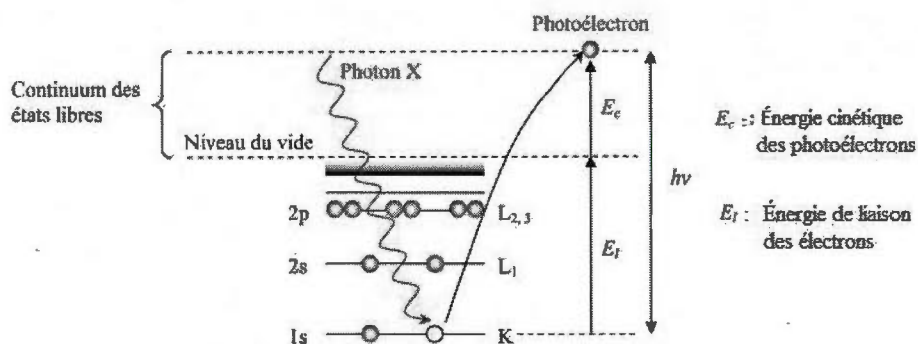


Figure 2.6 Représentation du processus physique impliqué en XPS[69].

où Φ est la fonction de travail d'extraction du spectromètre, soit un facteur qui corrige les effets de l'environnement électrostatique dans lequel les électrons sont émis et mesurés. Elle correspond à l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau/vide. L'énergie de liaison d'un électron est caractéristique de l'atome et de l'orbitale duquel il a été émis.

Dans la présente étude, les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA) à l'Université Laval à Québec. L'appareil est équipé d'une source monochromatique d'aluminium (1486,6 eV) à 300 W pour les spectres de survol et d'une anode de Mg, K α (1253,6 eV) à 300 W pour les spectres de haute résolution (HR). Les analyses n'ont pas demandé de compensation de charge (neutraliseur) et ont été effectuées à un angle de 45° par rapport à la surface. L'ouverture du détecteur est à 5 et donc la surface analysée est de 0,8 mm x 2 mm. Les spectres de survol ont été effectués entre 0 et 1400 eV (10 min) et les spectres HR ont été effectués pour les éléments C, O, Co, Mn et Cu avec 20, 10, 30, 40 et 60 balayages, respectivement. Le pic de référence est celui du carbone d'énergie 285 eV; la déconvolution des spectres et le traitement des données ont été faits en utilisant le logiciel Casa XPS.

2.5. Caractérisations électrochimiques

2.5.1. Le système électrochimique

Un système électrochimique (réaction de demi-pile) est constitué d'un couple redox et d'une électrode pour le transfert d'électrons. Il se produit à la surface de l'électrode la réaction suivante :



L'électrode peut être chimiquement inerte; dans ce cas, elle ne réagit ni avec l'électrolyte, ni suite à l'application d'un potentiel. Par contre, des substances présentes dans le milieu électrolytique peuvent être oxydées ou réduites à la surface de l'électrode. Si une réaction redox se produit, des charges sont échangées entre cette électrode et la solution. Par définition, le courant circulant entre les deux électrodes (cellule complète) sera positif si les électrons passent de la solution à l'électrode dans une réaction d'oxydation. Inversement, le courant sera négatif si l'espèce électroactive est réduite; les électrons passent alors de l'électrode à la solution. Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant trop grand à travers l'électrode de référence (ce qui changerait son potentiel). Ceci nécessite une troisième électrode : la contre-électrode. Le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode, alors que le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Pour imposer à l'électrode de travail un potentiel bien contrôlé, la cellule est branchée à un potentiostat aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Le courant qui est alors mesuré peut être porté en fonction du potentiel, point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement d'un voltampérogramme dont l'allure dépend entre autres de la vitesse de balayage en potentiel.

2.5.2. Généralités sur la voltampérométrie cyclique

La mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence renseigne sur les caractéristiques de la réaction électrochimique qui a lieu. La détermination expérimentale hors équilibre de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de graphes appelés voltampérogrammes. Dans une expérience de voltampérométrie cyclique, comme dans d'autres expériences à potentiels contrôlés, un potentiel est appliqué au système et le courant est mesuré sur un intervalle de potentiel appelé fenêtre de potentiel, partant d'une valeur initiale (à t_0 : Figure 2.7) et avec une variation linéaire du potentiel jusqu'à une valeur limite prédéfinie (à t_1). À ce potentiel indiqué comme potentiel d'inversion, le sens du balayage de potentiel est inversé et la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens opposé, d'où le terme cyclique. Ceci signifie, par exemple, que les espèces formées par oxydation lors du balayage d'aller peuvent être réduites au cours du balayage de retour.

La technique de voltampérométrie cyclique est applicable sur des électrodes stationnaires, mais peut être aussi utilisée avec des électrodes tournantes. Elle est principalement utilisée pour comprendre les mécanismes des réactions électrochimiques, pour l'identification des espèces présentes en solution et pour l'analyse semi-quantitative des taux de réaction. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif. En plus de fournir une estimation du potentiel redox, cette technique peut aussi, tel que mentionné ci-haut, donner de l'information sur le taux de transfert électronique entre l'électrode de travail et l'électrolyte, et sur la stabilité du milieu électrolytique.

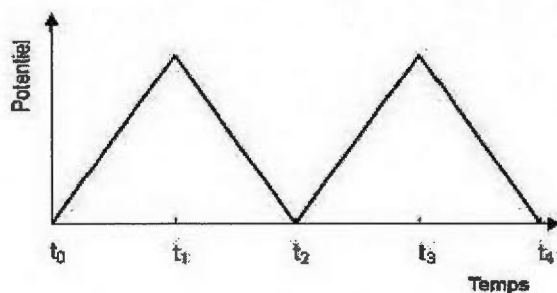


Figure 2.7 Forme du potentiel appliqué en voltampérométrie cyclique.

Le courant mesuré en voltampérométrie cyclique est le résultat des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces électroactives (processus faradique) et du courant dû à la charge de la double couche électrique (courant capacitif). Il est donc la somme des courants faradique (I_{farad}) et capacitif (I_{cap}) :

$$I = I_{\text{cap}} + I_{\text{farad}} \quad [2.12]$$

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction à l'interface électrode/électrolyte et dépend de la vitesse de transfert de masse des espèces électroactives, de la vitesse de transfert d'électrons à cette interface et de la vitesse des réactions chimiques qui précèdent ou qui suivent le transfert d'électrons. Pour sa part, le courant capacitif résulte de la charge du condensateur représenté par l'interphase entre la surface de l'électrode et l'électrolyte (double couche électrique). La valeur du courant capacitif d'un voltampérogramme est proportionnelle à la vitesse de balayage du potentiel E (dE/dt) et est déterminée dans la zone capacitive, c'est-à-dire là où il n'y a pas de réaction électrochimique :

$$I_{\text{cap}} = C_{\text{dc}} \frac{dE}{dt} \quad [2.13]$$

où C_{dc} représente la capacité de la double couche.

2.5.3. Préparation de l'électrode de travail

Dans ce projet, l'électrode de travail est une électrode tournante à disque-anneau (RRDE) de type Pine Instrument AFMTI36DCPTT, munie d'un disque en carbone vitreux (CV) ou de carbone vitreux réticulé (CVR), sur lequel est déposé un film catalytique composite, et d'un anneau de platine (Figure 2.8). Les électrodes de CV ont été préalablement polies à l'aide d'un feutre polissant (Buehler) et d'une pâte d'alumine de 0,05 micron, puis nettoyées dans un bain à ultrasons pendant environ 5 min dans chacun des solvants suivants : eau nanopure, éthanol et acétone. Dans le cas de l'électrode de CVR, seul l'anneau est poli avant l'insertion de la rondelle de CVR, juste avant le dépôt du film. Plusieurs compositions de film (catalyseur, support conducteur, liant, solvant) ont été préparées. Pour ce faire, 8 μL de la suspension ont été déposés sur la surface du CV ou du CVR.

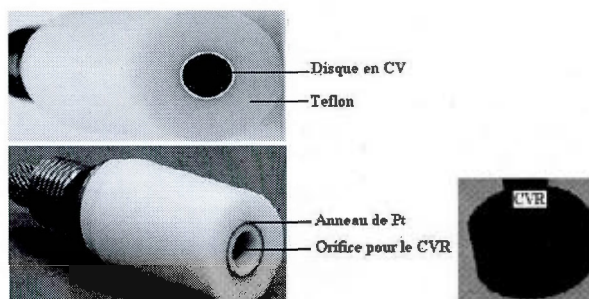


Figure 2.8 Électrode à disque-anneau (RRDE).

2.5.4. Surface électrochimiquement active et facteur de rugosité

Pour cette étude, l'électrode de référence est le Hg/HgO KOH 1 M (110 mV vs E.N.H, E.N.H est l'électrode normale d'hydrogène) et la contre-électrode est un fil de platine (Alfa Aesar, 99,9 %). L'électrode de travail est une RRDE avec un disque en CV ou en CVR. Une cellule de verre de 125 mL (Ace-flask, Aldrich) à un compartiment est utilisée (Figure 2.9); elle est branchée à un multipotentioestat de type Solartron 1470. L'électrode de CVR est préparée à l'aide d'un morceau cylindrique d'environ 2 mm de hauteur, de même diamètre que le carbone vitreux utilisé sur la première électrode, inséré au centre de la RRDE. L'électrolyte est une solution de KOH 1 M saturée d'argon par un bullage de 30 min, en maintenant lors des analyses un débit de gaz au-dessus de la solution. Le multipotentioestat Solartron 1470 contrôlé par un logiciel Corrware/Corrview (Scribner Associates, version 3.2c) a été utilisé pour le traitement et l'analyse des données.

La surface électrochimiquement active des électrodes étudiées a été calculée à l'aide de la capacité de double couche déterminée par voltampérométrie cyclique dans le domaine capacitif (entre 0,1 V et 0,25 V vs Hg/HgO) à des vitesses de balayage variant de 5 à 50 mV/s. Cette capacité a été évaluée comme étant la pente de la droite obtenue par le tracé de la variation du courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage (Équation 2.14) :

$$I_{\text{cap}} = \frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dE} \frac{\partial E}{\partial t} = C_{\text{dc}} \frac{\partial E}{\partial t} \quad [2.14]$$

où dQ est la variation de la charge.



Figure 2.9 Cellule électrochimique à 3 électrodes.

La surface électrochimiquement active (surface réelle, S_r) est ensuite déterminée par l'équation 2.15, avec $60 \mu\text{F cm}^{-2}$ comme capacité d'un oxyde lisse et $8 \mu\text{F cm}^{-2}$ [4] pour le carbone en tenant compte de la composition du film (60 % de catalyseur et 25 % de Vulcan par exemple) :

$$S_r = \frac{C_{ds}}{0,6 * C_{\text{oxyde lisse}} + 0,25 * C_{\text{carbone lisse}}} \quad [2.15]$$

Le facteur de rugosité de l'électrode est donné par le rapport de la surface électroactive et de la surface géométrique de l'électrode. La surface géométrique du disque de carbone vitreux (surface plane d'un disque) vaut $0,196 \text{ cm}^2$. Dans le cas du CVR poreux, la surface géométrique a été estimée en tenant compte de la surface spécifique du CVR 100 ppi ($66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$). Le volume de $8 \mu\text{L}$ du film composite déposé sur le disque de CVR pénètre dans les pores. La surface équivalente occupée par ce volume correspond à $66 \text{ cm}^2/\text{cm}^3 \times 8 \cdot 10^{-6} \text{ L} \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} = 0,528 \text{ cm}^2$.

2.5.5. Réaction de dégagement de l'oxygène (RDO)

La même cellule d'électrolyse est utilisée. Les mesures voltampérométriques sont réalisées sous Ar dans les mêmes conditions que pour la détermination de la surface électrochimiquement active, sur une plage de potentiel comprise entre 0 V et 0,65 V vs Hg/HgO à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

2.5.6. Réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

La rotation de la RRDE favorise la convection forcée des réactifs, des intermédiaires réactionnels et des produits à l'interface électrode/électrolyte pour une réaction donnée (Figure 2.10). Dans le cas de cette étude, la RRDE nous a permis de déterminer l'activité électrocatalytique du film composite déposé sur le disque. D'autre part, elle a permis de quantifier le taux de peroxyde formé pendant la réaction de réduction de l'oxygène et d'en extraire le nombre d'électrons échangés pendant cette réaction. Le potentiel du disque varie de 0 à -0,3 V avec une vitesse de balayage de 2 mV/s. Le gradient de concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode détermine la vitesse avec laquelle ces espèces (c.-à-d. réactifs, intermédiaires et produits d'une réaction donnée) en solution arrivent à la surface de l'électrode. La RRDE est contrôlée par un bipotentiostat permettant d'imposer séparément un potentiel au disque et à l'anneau; le potentiel de l'anneau, fixé à 0,55 V vs Hg/HgO, est choisi en fonction des espèces produites par le disque qu'on souhaite oxyder (HOO^\cdot). Deux courants sont ainsi enregistrés, soient les courants au disque (I_D) et à l'anneau (I_A).

- Détermination du coefficient de collection

Le facteur de collection de l'électrode disque-anneau a été déterminé par voltampérométrie linéaire avec une solution de ferricyanure de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10^{-2} M) dans KOH 1 M dégazée à l'argon, sur un intervalle de potentiel allant de 0,5 V à -0,2 V vs

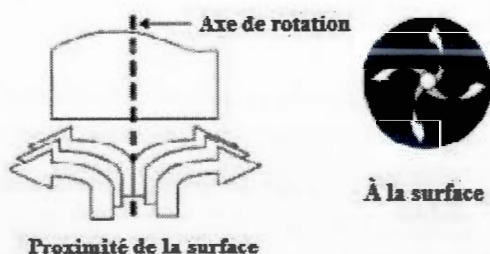


Figure 2.10 Schéma des lignes de courant à proximité et à la surface de l'électrode à disque-anneau[4, 70].

Hg/HgO à 1 mV/s pour produire les espèces réduites Fe^{2+} , tandis que l'anneau est polarisé à 0,55 V vs Hg/HgO pour oxyder les espèces Fe^{2+} en Fe^{3+} . Le facteur de collection donne le taux d'espèces formées sur le disque qui est détecté à l'anneau. Il se calcule par la relation 2.16 :

$$N = I_A/I_D \quad [2.16]$$

où I_A est le courant d'oxydation des espèces Fe^{2+} détectées à l'anneau et I_D est le courant de réduction au disque des espèces Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Une série de trois mesures a été utilisée pour estimer la valeur moyenne du coefficient de collection en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. Bien que l'intervalle de potentiel sur le disque soit de 0,5 à -0,2 V vs Hg/HgO, seule la zone de potentiel cathodique (\approx courants limites) a été considérée pour le calcul. Les valeurs de I_A et de I_D sont considérées à un même potentiel. Une moyenne des coefficients de collection calculés pour chaque vitesse de rotation a été obtenue. Le coefficient de collection intervient pour la détermination du nombre d'électrons échangés pendant le processus de réduction de l'oxygène selon l'Équation 2.17 :

$$n = \frac{4|I_D|}{(|I_D| + I_A/N)} \quad [2.17]$$

où I_D est le courant de réduction de l'oxygène sur le disque, I_A est le courant d'oxydation du peroxyde sur l'anneau et N est le coefficient de collection mesuré avec la solution de ferricyanure.

CHAPITRE III

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU CATALYSEUR $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$

L'objectif de ce chapitre est de mener une étude comparative des propriétés physico-chimiques des poudres de catalyseurs synthétisées par voie sol-gel et par « nanocasting », et recuites à 350 et 400 °C. Une caractérisation préalable de la composition a été réalisée par absorption atomique afin de s'assurer que la stoechiométrie $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ est respectée avec les deux méthodes de synthèse. Pour la synthèse sol-gel, la stoechiométrie expérimentale est $\text{Mn}_{0,62}\text{Cu}_{0,38}\text{Co}_{2,09}\text{O}_4$, soit des erreurs relatives de 5 % pour le Co, 5 % pour le Mn et 4 % pour le Cu. Dans le cas du « nanocasting », une stoechiométrie similaire est obtenue, soit $\text{Mn}_{0,63}\text{Cu}_{0,37}\text{Co}_{2,13}\text{O}_4$, avec des erreurs relatives de 7,0 %, 5,8 %, et 6,5 % respectivement, pour le Co, le Cu et le Mn.

3.1. Surface spécifique et porosité des matériaux

3.1.1. Synthèse par voie sol-gel

Les Figures 20 A et B montrent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption à 77 K ainsi que les distributions poreuses des oxydes recuits à 350 °C et 400 °C. Selon la classification des isothermes (Figure 13), on observe un isotherme de type IV (Figure 20A) avec une boucle d'hystérésis H3 aux deux températures. L'analyse de l'isotherme permet de mettre en évidence trois différentes régions[67]. La région autour de 0 en pression partielle correspond au remplissage des micropores les plus étroits et la région de pression relative inférieure 0,4 correspond à l'adsorption monomoléculaire où l'échantillon est entièrement recouvert d'une couche de molécules adsorbées. Autour de 0,65, la monocouche s'épaissit progressivement : c'est l'adsorption multimoléculaire. Au delà de 0,65, on atteint la condensation capillaire dans les mésopores avec une augmentation plus rapide de l'adsorption. À 1,0 en pression partielle, le gaz se liquéfie et disparaît du milieu réactionnel.

L'augmentation de l'adsorption après 0,65 confirme le caractère dominant des mésopores de nos catalyseurs aux deux températures. À l'aide des distributions de la taille des pores (Figure 3.1B), on conclut à une large dispersion de la porosité comprise entre 3 et 35 nm. Selon la littérature, la structure mésoporeuse confère de bonnes propriétés au matériau [71], compte tenu du fait que l'électrolyte a accès à l'intérieur des mésopores. La diffusion des espèces électroactives se trouve améliorée et cela favorise une grande surface de contact avec les sites catalytiques, ce qui augmente les performances du catalyseur mésoporeux.

Les surfaces spécifiques déterminées dans la zone de faible pression (entre 0,05 et 0,3 en pression relative) indiquent des valeurs de $91 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur calciné à 350°C et de $87 \text{ m}^2/\text{g}$ pour celui recuit à 400°C (Tableau 3.1). Cette légère différence de surface entre les deux échantillons pourrait s'expliquer par l'effet de l'augmentation de la température qui contribue à réduire la taille des pores et à avoir des particules plus grosses [71], mais compte tenu de l'erreur élevée sur la mesure ($\sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$) avec l'appareil à notre disposition, cette hypothèse n'a pu être confirmée. La surface spécifique est un paramètre essentiel pour les matériaux d'électrodes compte tenu du fait que la plupart des processus électrochimiques font intervenir le phénomène d'adsorption des espèces électroactives, ce qui signifie qu'une grande surface spécifique entraîne un plus grand contact avec les sites actifs du catalyseur.

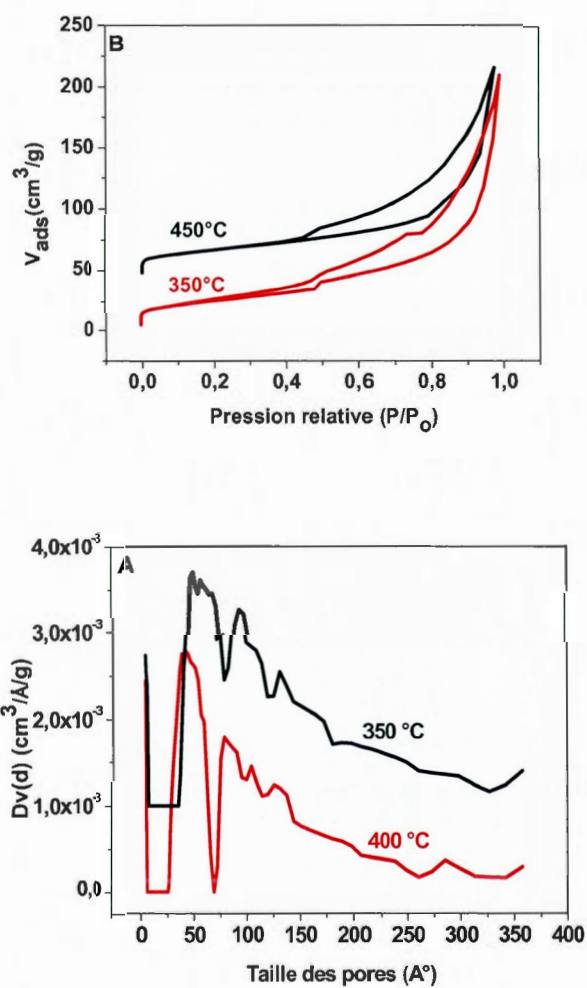


Figure 3.1 A) Isotherme d'adsorption-désorption, et B) distribution de la taille des pores des poudres de $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ à 350°C et 400°C synthétisées par la méthode sol-gel.

3.1.2. Synthèse par «nanocasting»

Les oxydes $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ synthétisés par «nanocasting» présentent un volume poreux relativement faible, de l'ordre de $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$, comparativement à celui obtenu en synthèse sol-gel (Tableau 3.1). Cette diminution du volume est observable sur la forme des isothermes d'adsorption-désorption présentée à la Figure 3.2A. Ces isothermes, pour les deux températures de recuit, sont du type IV, avec des hystérésis du type H4 où la désorption débute autour de 0,45 en pression relative, ce qui concorde avec la littérature où la pression de désorption se situe autour de 0,43 dans le cas de l'azote comme absorbant[72]. La baisse de volume pourrait s'expliquer par la structuration des pores des oxydes en réduisant le large domaine de tailles des pores (de 3 nm à 35 nm) observé avec l'oxyde obtenu par la synthèse sol-gel (Figure 3.1B). La Figure 3.2B montre que le «nanocasting», par l'utilisation du KIT6-100, permet d'obtenir des catalyseurs mésoporeux ordonnés avec des diamètres de pores de 5,7 et 6,1 nm, respectivement, pour des températures de recuit de 350 et 400 °C (Tableau 3.1). Cette petite variation de la taille des pores aux deux températures est certainement liée à la précision de la méthode DFT, car la taille des pores du matériau casté est imposée par celle de la silice utilisée et non par la température. Les mesures de la surface spécifique donnent $132 \text{ m}^2/\text{g}$ et $125 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement à 350 °C et 400 °C (Tableau 3.1). Cette augmentation de surface par rapport à celle obtenue avec la méthode sol-gel, qui se situe autour de $90 \text{ m}^2/\text{g}$, est induite par la méso structuration des oxydes. Comme nous l'avons vu plus haut, on s'attendrait donc à une plus grande performance de ces matériaux à grande surface spécifique pour la RDO et la RRO compte tenu du plus grand nombre de sites d'adsorption et de désorption des espèces électroactives.

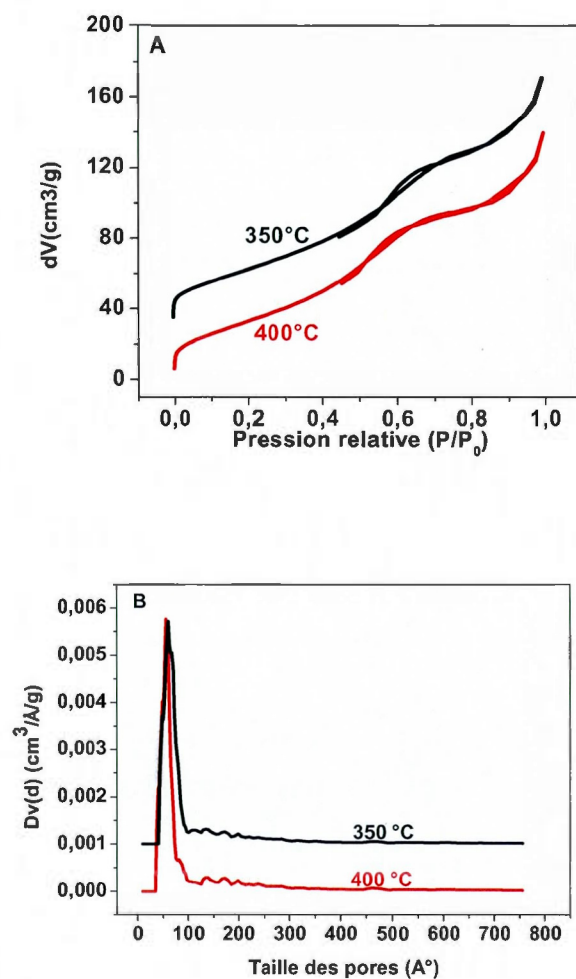


Figure 3.2 A) Isotherme d'adsorption-désorption et B) distribution de la taille des pores des poudres de $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ à 350 °C et 400 °C synthétisées par «manocasting».

Tableau 3.1 Paramètres BET pour les poudres de catalyseurs recuites à 350 et 400 °C

Température (°C)		Surface spécifique (m ² /g)	Volume moyen des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
350	Sol-gel	91	0,27	-
400		87	0,26	-
350	«nanocasting»	132	0,18	5,7
400		125	0,19	6,1

3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X à grands angles, entre 5 et 100°, a permis de connaître la structure cristalline des catalyseurs $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$, synthétisés par voie sol-gel et par «nanocasting», et recuits à 350°C et 400 °C. Les diffractogrammes sont présentés à la Figure 3.3. Les principaux pics caractéristiques de la structure spinelle cubique à face centrée sont présents. Aucun autre pic secondaire n'est décelable, ce qui exclut la présence d'une autre phase cristalline, notamment CuO qui est néfaste pour l'électrocatalyse de la RRO et de la RDO. La diffraction des rayons X à petits angles n'a pu être présentée en raison de la mauvaise qualité des diffractogrammes.

D'autre part, on observe une légère augmentation de l'intensité et une faible diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec l'élévation de la température de recuit (Figure 3.3a et b). Ce constat confirme que l'augmentation de la température de calcination augmente la cristallinité du catalyseur. Le calcul de la taille des cristallites à l'aide de la formule de Debye-Scherrer (Équation 2.8) a permis de confirmer cette observation avec des cristallites plus gros à 400 °C, tant pour le matériau obtenu par la méthode sol-gel que par «nanocasting». Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau 3.2 avec les paramètres ayant permis de les estimer. La largeur à mi-hauteur (B) est celle obtenue à partir du pic principal (311).

Tableau 3.2 Taille des cristallites (D) des catalyseurs recuits à 350 et 400 °C

T (°C)	Méthode de synthèse	B (rad)	D (nm)
350	Sol-gel	$2,34 \times 10^{-2}$	7,4
400		$2,18 \times 10^{-2}$	7,9
350	«nanocasting»	$1,90 \times 10^{-2}$	9,0
400		$1,60 \times 10^{-2}$	10,4

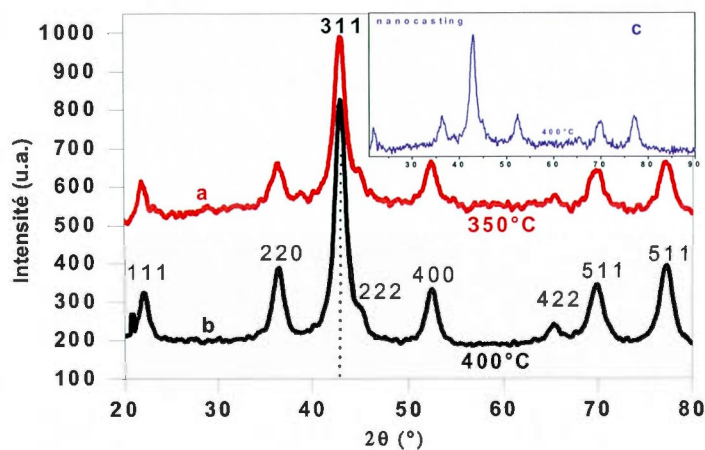


Figure 3.3 Diffractogrammes à grands angles des poudres de catalyseurs obtenues par sol-gel et recuites à 350 °C (a) et 400 °C (b), et par « nanocasting » recuites à 400 °C (c).

3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et EDX

3.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies des Figures 3.4 et 3.5 présentent l'aspect morphologique des poudres d'oxydes synthétisés par voie sol-gel et par «nanocasting». Après recuit à 350 °C et 400 °C, pendant 1 heure et 2 heures, respectivement pour les méthodes sol-gel et «nanocasting», les grains se rassemblent et forment des agrégats. Ces agrégats de diamètres moyens variables sont constitués d'un rassemblement de nanoparticules de $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$

dont la taille moyenne varie légèrement avec la température de calcination. L'augmentation de la température de recuit de 350 °C à 400 °C a provoqué une augmentation relative de la taille moyenne des nanoparticules de 26 nm à 31 nm dans le cas de la synthèse sol-gel, et de 15 à 16 nm pour le «nanocasting». Ces tailles ont pu être estimées à partir des zones marquées sur les Figures 3.4 et 3.5. Ces résultats montrent que la température de calcination est un facteur déterminant au niveau de la taille des nanoparticules des catalyseurs synthétisés, notamment pour méthodes sol-gel. Ces résultats confirment ceux obtenus en DRX (la taille des cristallites qui augmente avec la température) et pourraient expliquer la réduction de la surface spécifique, comme nous l'avons supposé précédemment (analyse BET) : fusion partielle des particules et réduction des pores.

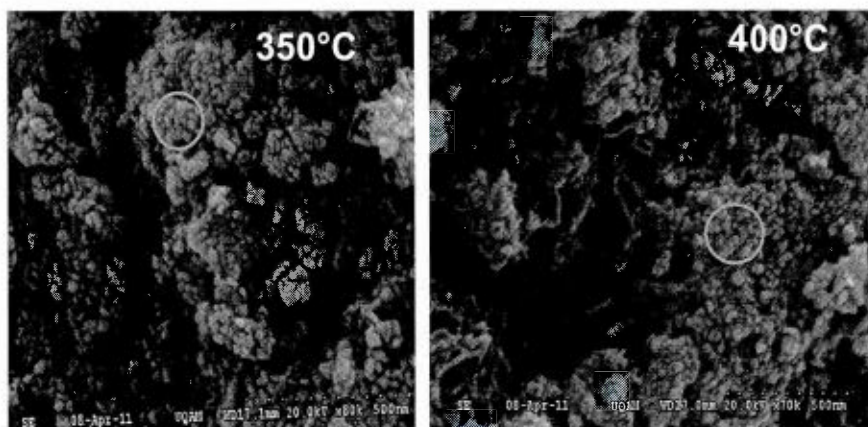


Figure 3.4 Micrographies des poudres de catalyseurs recuits à 350 °C et 400 °C (synthèse sol-gel).

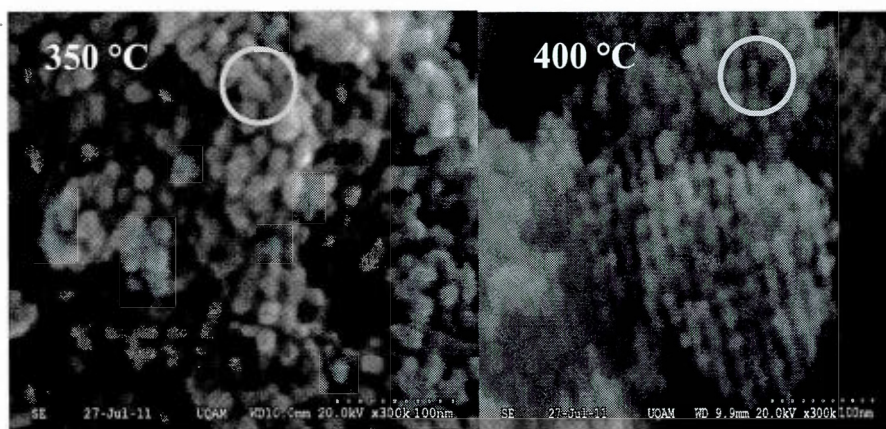


Figure 3.5 Micrographies des poudres de catalyseurs recuits à 350 °C et 400 °C («nanocasting»).

3.3.2. Analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

Les analyses EDX des échantillons d'oxydes ont été réalisées sur trois zones observées en vue de connaître semi-quantitativement leur composition chimique. Toutefois, une moyenne de la composition pour chaque échantillon étudié est présentée dans le Tableau 3.3. Les Figures 3.6 et 3.7 montrent l'une des zones analysées et les spectres correspondants pour chaque échantillon. Les spectres des Figures 3.6A et B, associés à la synthèse sol-gel, illustrent la présence d'oxygène, de cuivre, de cobalt, de manganèse et de carbone. Les spectres des Figures 3.7A et B, obtenus pour les catalyseurs synthétisés par «nanocasting», présentent les mêmes éléments que ceux de la Figure 3.7, à la différence d'une faible proportion de silice provenant du KIT6-100 utilisé lors de la synthèse. Ce faible taux de silice montre que l'utilisation de NaOH a permis de dissoudre adéquatement la silice et de l'extraire des échantillons. La composition chimique n'est pas influencée par l'augmentation de la température de recuit des catalyseurs (Tableaux 3.3 et 3.4. Les proportions atomiques relatives des éléments sont en accord avec les valeurs nominales obtenues en absorption atomique, à l'exception d'un déficit en cobalt et d'un excès en cuivre avec la méthode sol-gel. Cet écart ne permet pas de conclure que la composition du catalyseur fait défaut, considérant l'aspect semi-quantitatif de la méthode d'analyse.

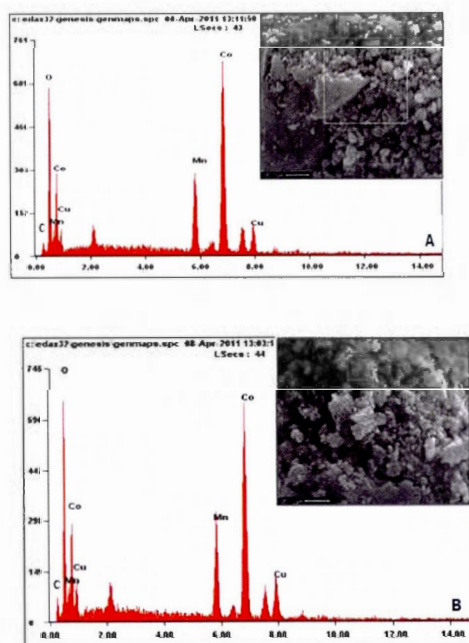


Figure 3.6 Spectres et surfaces analysées pour les échantillons obtenus par la méthode sol-gel et calcinés à 350 °C (A) et 400 °C (B).

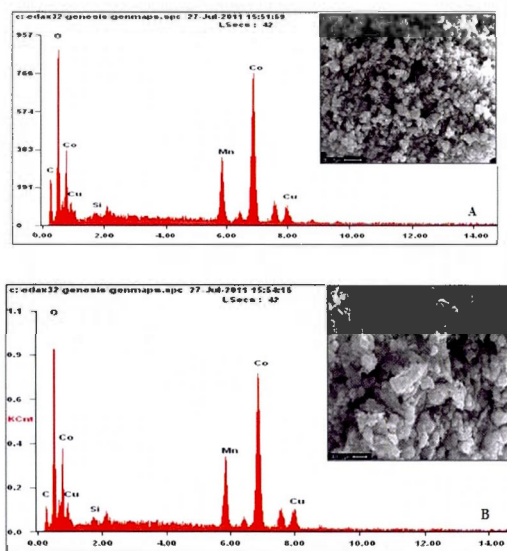


Figure 3.7 Spectres et surfaces analysées pour les échantillons obtenus par la méthode «nanocasting» et calcinés à 350 °C (A) et 400 °C (B).

Tableau 3.3 Pourcentages atomiques des éléments métalliques présents dans les échantillons synthétisés par la méthode sol-gel, obtenus par EDX

Sol-gel	T (°C)	MnL		CoL		CuL	
		Théo	Exp	Théo	Exp	Théo	Exp
At %	350	20	19,0	67	61,8	13	19,2
	400		18,4		62,6		19,0

Tableau 3.4 Pourcentages atomiques des éléments métalliques présents dans les échantillons synthétisés par «nanocasting», obtenus par EDX

«Nanocasting»	T (°C)	MnL		CoL		CuL	
		Théo	Exp	Théo	Exp	Théo	Exp
At %	350	20	19,3	67	68,3	13	12,4
	400		18,3		68,8		12,9

3.4. Spectroscopie du photoélectron X (XPS)

L'objectif de cette technique de caractérisation est de comprendre l'effet de la température de calcination sur la composition chimique de surface, en particulier les états d'oxydation, c'est-à-dire l'environnement chimique de chaque élément dans le catalyseur. Les résultats présentés ont été obtenus à partir des échantillons synthétisés par voie sol-gel.

3.4.1. Les spectres de survol

L'analyse des spectres de survol confirme la présence des éléments Mn, Cu, Co, O et C dans les poudres, ce qui est conforme avec la composition nominale $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ des catalyseurs. Les pourcentages atomiques de ces éléments en surface sont donnés dans le Tableau 3.5.

Ces résultats indiquent une augmentation en surface de la teneur en cobalt de 64,0 à 66,8 %, du cuivre de 7,72 à 9,06 % et une baisse de la proportion du manganèse de 28,3 à 24,2 % lorsqu'on passe de 350°C à 400 °C. La teneur des métaux en surface est un facteur essentiel pour la catalyse de la RDO et de la RRO, car ils sont des sites d'adsorption et de désorption des espèces O_2 , OH^- et HO_2^- intervenant dans ces réactions. Les proportions atomiques relatives des éléments sont dans les mêmes ordres de grandeur que les valeurs nominales (voir Tableau 3.5). Les légères différences entre ces valeurs (théoriques et expérimentales), cependant plus élevées à 350°C, pourraient s'expliquer en partie par l'aspect semi-quantitatif de méthode d'analyse. Il ne faut toutefois pas oublier qu'il s'agit ici d'une analyse de surface.

Tableau 3.5 Données des spectres de survol des poudres de catalyseurs obtenus par voie sol-gel et recuites à 350°C et 400 °C

	T (°C)	Mn		Co		Cu	
		Théo	Exp	Théo	Exp	Théo	Exp
At %	350	20	28,3	67	64,0	13	7,72
	400		24,2		66,8		9,06

3.4.2. Les spectres de cœur

Les spectres de cœur XPS des éléments Co ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$), Mn ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$), Cu ($2p_{3/2}$) et O (1 s) obtenus des poudres $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ calcinées à 350°C et 400 °C sont présentés respectivement aux Figures 3.8, 3.9, 3.10 et 3.11. Les énergies de liaison (E_L) et les largeurs à mi-hauteur des pics déconvolués (FWHM) des différents éléments (Cu, Mn, Co, O, C) ont été estimées en prenant le pic du carbone comme référence. Ces données sont regroupées dans le Tableau 3.6 pour le cobalt, 9 pour le manganèse, 10 pour le cuivre et 11 pour l'oxygène.

- Le cobalt 2p

La Figure 3.8 présente les spectres 2p du Co enregistrés à partir des échantillons calcinés à 350 °C et 400 °C. La déconvolution des pics 2p a donné cinq composantes dont deux doublets $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, et trois satellites (SI, SII et SIII). L'attribution des différentes composantes est faite en comparaison avec les résultats de la littérature sur des oxydes spinelles mixtes[73]. Le doublet spin-orbite d'énergies de liaison ~ 779 et 794 eV avec $\Delta E_L \sim 15$ eV est caractéristique de l'ion Co^{3+} dans les sites octaédriques[74]. Le second doublet d'énergies de liaison ~ 780 et 795 eV avec $\Delta E_L \sim 15$ eV, est caractéristique de l'ion Co^{2+} dans les sites tétraédriques[74]. Les satellites SI, SII, SIII, avec des énergies de liaison respectives autour de 785, 788 et 803 eV, correspondent à Co^{3+} , Co^{2+} et au mélange Co^{2+} et Co^{3+} paramagnétiques[4]. L'augmentation de la température de calcination n'affecte pas les énergies de liaison (Tableau 3.6). Par contre, on observe à 400 °C une augmentation relative de la proportion des espèces Co^{2+} dans les sites tétraédriques au détriment des espèces Co^{3+} dans les sites octaédriques. La détermination des ratios atomiques Co^{2+}/Co^{3+} montre une augmentation de 1,26 à 350 °C, à 1,34 à 400 °C (Tableau 3.6). Ce constat pourrait s'expliquer par une redistribution des charges des éléments tels que le cuivre et le manganèse dans les différents sites octaédriques et tétraédriques.

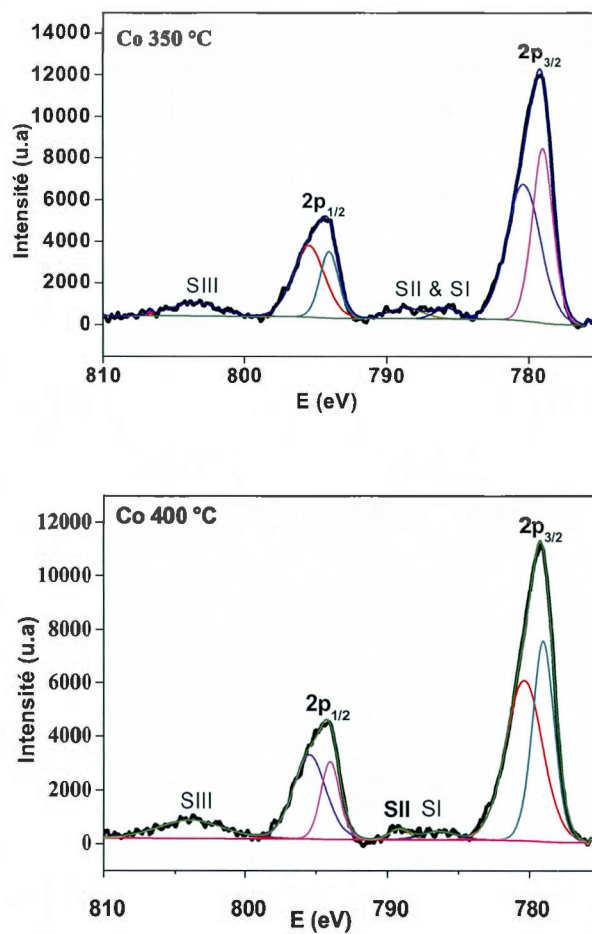


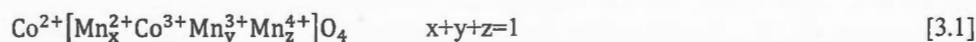
Figure 3.8 Spectres XPS et déconvolution des niveaux 2p du cobalt du catalyseur $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ recuit à 350 et 400 °C.

Tableau 3.6 Énergie de liaison (E_L) des états d'oxydation du Co

T (°C)	Co ²⁺ tétraédrique			Co ³⁺ octaédrique			Rapport atomique Co ²⁺ /Co ³⁺
	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	
350	780,35	2,80	55,8	779,01	1,74	44,2	1,26
400	780,36	3,04	57,3	779,02	1,81	42,7	1,34

- Le manganèse 2p

Les spectres 2p_{3/2} et 2p_{1/2} du manganèse pour les deux températures de calcination sont présentés à la Figure 3.9. L'écart en énergie entre ces orbitales avoisine 11,6 eV pour les deux températures. La déconvolution des pics donne principalement deux composantes qui sont attribuées aux ions Mn³⁺ (sites tétraédriques) et Mn⁴⁺ (sites octaédriques)[75], avec des énergies de liaison respectives de l'ordre de 641 eV et 643 eV, pour les catalyseurs recuits à 350 °C et 400 °C (Tableau 3.7). On observe que le pourcentage en espèces Mn⁴⁺ en surface augmente avec la température de calcination de 57,6 à 59,1 % au détriment des espèces Mn³⁺. Cela entraîne une augmentation du rapport Mn⁴⁺/Mn³⁺ de 1,36 à 1,44 (Tableau 3.7). Ce constat montre la prédominance des ions Mn⁴⁺ par rapport aux ions Mn³⁺ présents dans les sites tétraédriques. Le rapport Mn⁴⁺/Mn³⁺ joue un rôle essentiel en catalyse, notamment pour la réduction de l'oxygène où le Mn⁴⁺ est un important site d'adsorption[76,77]. L'augmentation du ratio Mn⁴⁺/Mn³⁺ pourrait entraîner une redistribution des cations dans les site octaédriques de la structure spinelle)[78]:



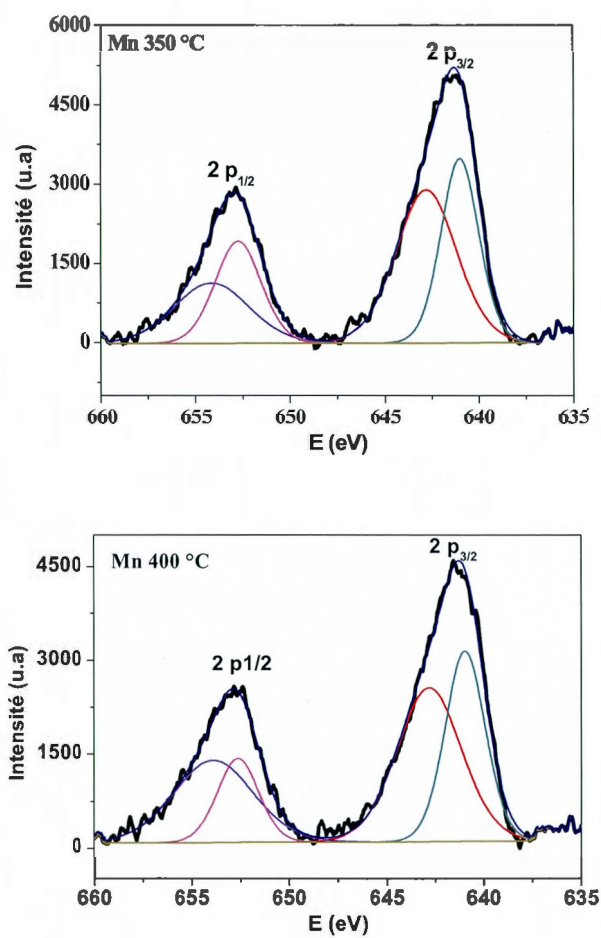


Figure 3.9 Spectres XPS et déconvolution des niveaux 2p du manganèse du catalyseur $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ calciné à 350 °C et 400 °C.

Tableau 3.7 Énergie de liaison (E_L) des états d'oxydation du Mn

T (°C)	Mn ⁴⁺ octaédrique			Mn ³⁺ tétraédrique			Rapport atomique Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺
	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	
350	642,80	3,82	57,6	641,01	2,37	42,4	1,36
400	642,81	3,29	59,1	640,96	2,42	40,9	1,44

- Le cuivre 2p_{3/2}

La Figure 3.10 montre le spectre 2p_{3/2} du cuivre. Il est caractérisé par un satellite important centré aux alentours de 941 eV, à environ 8 eV du pic 2p_{3/2} d'énergie de liaison ~933 eV (Tableau 3.8). La déconvolution du pic 2p_{3/2} montre la présence de deux composantes, l'une d'énergie de liaison voisine de 930 eV, attribuable aux espèces Cu⁺ tétraédriques, et le second d'énergie de liaison de l'ordre de 933 eV attribuable aux espèces Cu²⁺ octaédriques[4]. On observe une légère baisse de la proportion des espèces Cu²⁺ avec l'augmentation de la température de calcination, de 81,6 à 78,2 %, au détriment des espèces Cu⁺ (Tableau 3.8), entraînant une diminution du rapport atomique Cu²⁺/Cu⁺ de 4,44 à 3,58. L'étude du rapport Cu/Co indique une augmentation de ce taux de 0,51 à 0,53 avec l'augmentation de la température de recuit du catalyseur. Ceci pourrait se justifier par l'augmentation du rapport Cu²⁺/Co³⁺ de 0,94 à 0,96 avec la température de recuit, qui traduit la prédominance des espèces Cu²⁺ sur les espèces Co³⁺, responsables de la bonne performance intrinsèque des catalyseurs pour la RRO à 400 °C. Les ions Cu²⁺ sont des sites d'adsorption de l'oxygène actifs pour la RRO[79].

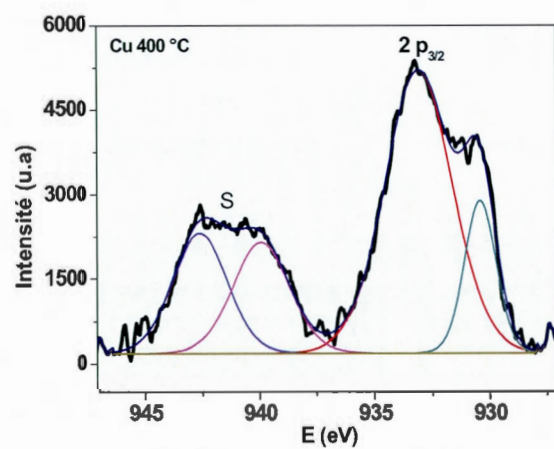
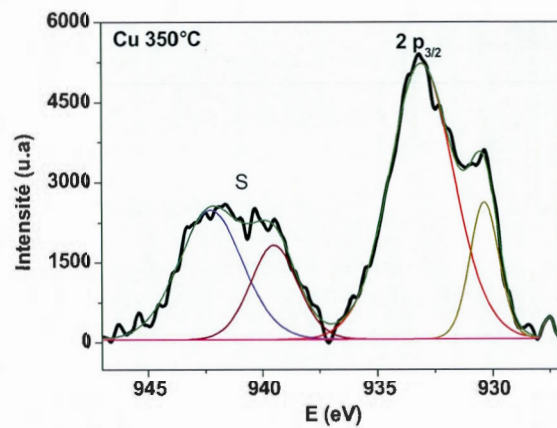


Figure 3.10 Spectres XPS et déconvolution du niveau $2p_{3/2}$ du catalyseur $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ recuit à 350 °C et 400 °C.

Tableau 3.8 Énergies de liaison (E_L) des états d'oxydation du Cu

T (°C)	Cu ²⁺ octaédrique			Cu ⁺ tétraédrique			Rapport atomique		
	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	Cu/Co	Cu ²⁺ /Co ³⁺	Cu ²⁺ /Cu ⁺
350	933,07	3,28	81,6	930,34	1,49	18,4	0,51	0,94	4,44
400	933,00	3,29	78,2	930,36	1,64	21,8	0,53	0,96	3,58

- L'oxygène 1s

La Figure 3.11 présente les spectres XPS de l'orbital 1s de l'oxygène des poudres du catalyseur calciné à 350 °C et 400 °C. La déconvolution donne trois contributions (Tableau 3.9). La principale composante (O I), d'énergie de liaison voisine de 529 eV, est caractéristique de la liaison métal-oxygène[80] et doit correspondre aux liaisons Co-O, Mn-O et Cu-O. La seconde contribution (O II), d'énergie de liaison voisine de 530 eV, est typique de l'oxygène dans un groupe OH[80] lié à la présence d'une espèce hydroxyle tel que CoOOH et /ou MnOOH ou CuOOH. La troisième composante (O III), d'énergie voisine de 536 eV, correspond à la liaison H-O-H, c'est-à-dire l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon[80]. L'abondance des ions Mn⁴⁺ à 400 °C y est pour beaucoup dans l'augmentation de la proportion de l'oxygène O I essentiellement provoqué par les liaisons Mn-OOH[80].

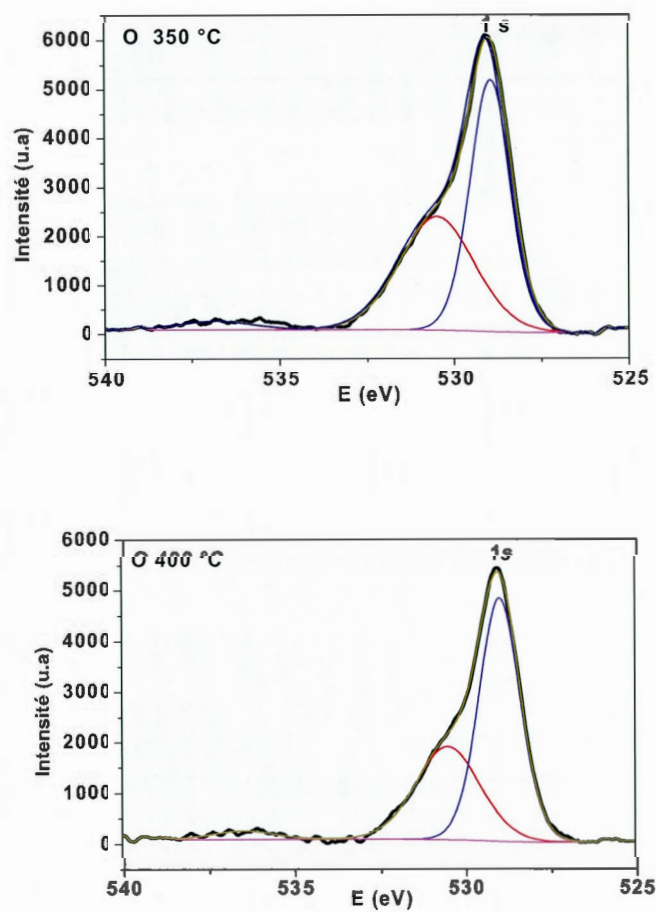


Figure 3.11 Spectres XPS et déconvolution du niveau 1S de l'oxygène du catalyseur $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ recuit à 350 °C et 400 °C.

Tableau 3.9 Énergie de liaison (E_L) des états d'oxydation de l'oxygène

T (°C)	O I			O II			O III		
	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)	E_L (eV)	FWHM (eV)	Surface relative (%)
350	528,95	1,39	54,2	530,53	2,45	41,7	536,31	2,78	4,08
400	528,96	1,40	40,6	530,49	2,20	36,4	536,45	2,07	3,09

CHAPITRE IV

EFFET DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR L'ÉLECTROCATALYSE

Cette étude comparative est réalisée à l'aide de films de catalyseur calciné à 400 °C. Au préalable, l'effet du catalyseur est démontré en préparant un film sans catalyseur (uniquement le Vulcan) afin de comparer ses propriétés électrocatalytiques avec celle du film dans lequel 12 mg de catalyseur et 5 mg de Vulcan ont été déposés à la surface de l'électrode de carbone vitreux. De plus, l'effet de la diminution du taux du Vulcan en utilisant un substrat de carbone vitreux réticulé en réduction de l'oxygène sera présenté. Dans cette étude, les courants ont été enregistrés à l'aide d'une RRDE comportant un disque en carbone vitreux ou de carbone vitreux réticulé. Les courbes de polarisation ont été enregistrées à plusieurs vitesses de rotation de l'électrode (100, 200, 400, 600, 800 et 1000 rpm).

4.1. Réaction de dégagement de l'oxygène (RDO)

Les VC pour la RDO sont obtenus dans une solution de KOH 1 M à 22 °C à l'aide d'une électrode RRDE munie d'un disque de carbone vitreux ou de carbone vitreux réticulé sur lequel est déposé un film composite constitué de 60 % de catalyseur, 25 % de Vulcan XC 72 R et 51 μL d'une solution PVdF-HFP dans 700 μL de NMP. Le balayage de potentiel a été réalisé sur une fenêtre de potentiel de 0 à 0,65 V vs Hg/HgO avec une vitesse de 20 mV/s.

La surface réelle et le facteur de rugosité de l'électrode, comme mentionné précédemment, ont été déterminés à l'aide des VC (Figure 31A) obtenus en variant la vitesse de balayage de 5 à 50 mV/s dans la zone capacitive (0,10 à 0,25 V vs Hg/HgO). Autour de 0,14 V, les valeurs de densité courant correspondant à chaque vitesse de balayage sont relevées. La pente de la densité de courant capacitif en fonction de la vitesse de balayage (Figure 31B) représente la capacité de la double couche électrique utilisée pour le calcul de la

surface réelle et de facteur de rugosité des électrodes employant le carbone vitreux (CV) et le carbone vitreux réticulé (CVR) comme substrat.

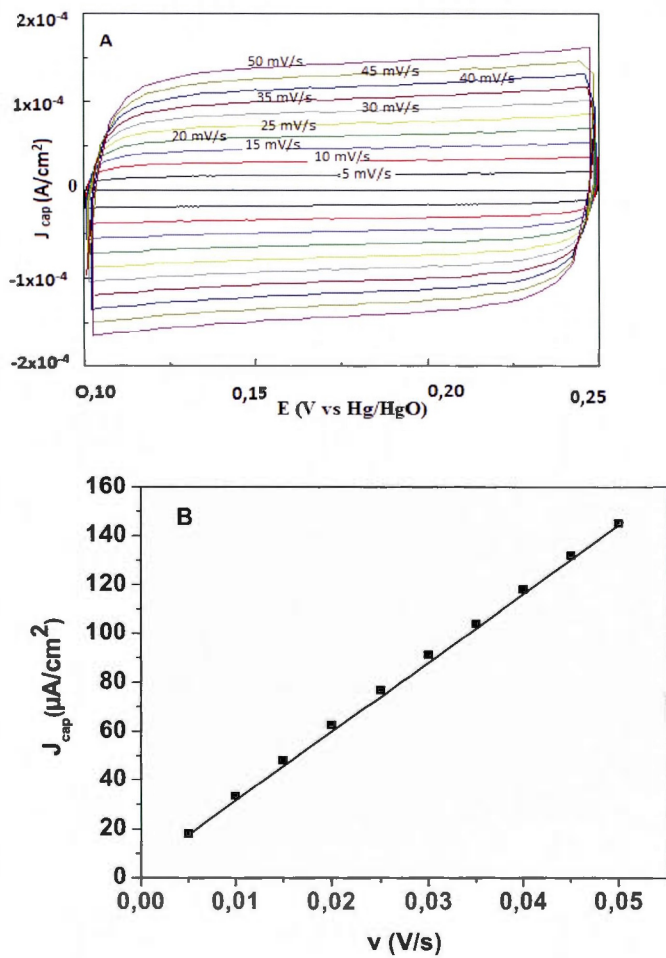


Figure 4.1 A) Voltampérogrammes cycliques réalisés dans la zone capacitive à plusieurs vitesses de balayage, et B) courbe densité de courant-vitesse de balayage correspondante. Électrode : 60 % $Mn_{0.6}Cu_{0.4}Co_2O_4$, 25% Vulcan XC72R, 15 % PVdF-HFP sur le CV.

Tableau 4.1 Surfaces et facteur de rugosité des électrodes composites employant le CV et le CVR comme support

Électrode	C_{dc} (F cm ⁻²)	Surface électroactive (cm ²)	Surface géométrique (cm ²)	Facteur de rugosité
CV	$2,8 \times 10^{-3}$	74	0,196	378
CVR	$7,0 \times 10^{-4}$	19	0,528	36
CVR*	$8,6 \times 10^{-5}$	2	0,528	4

CVR* mesure réalisée avec le CVR +Film avec 2 mg de Vulcan et 12 mg de catalyseur.

C_{dc} : Capacité de la double couche électrique.

La Figure 4.2A présente les voltampérogrammes cycliques (20 mV/s) basés sur la surface géométrique du disque (0,196 cm² pour le carbone vitreux et 0,528 cm² pour le carbone vitreux réticulé) recouvert du matériau composite. Le voltampérogramme du carbone vitreux recouvert présente deux pics (A1 et A2), respectivement autour des potentiels 0,52 V et 0,47 V vs Hg/HgO, en plus de la vague de dégagement de l'oxygène. Le pic A1 correspond à l'oxydation des espèces de l'oxyde Co³⁺ en Co⁴⁺ suivant l'équation 4.1 et le pic A2 est lié à la réaction inverse[4]. Ce couple redox présente une différence de potentiel des pics de réduction et d'oxydation (ΔE_p) de 0,05 V, démontrant sa réversibilité (Équation 4.2 avec n=1). Ces pics sont aussi observables avec le carbone vitreux réticulé, mais à cause des faibles courants enregistrés lors de cette réaction, la superposition ne permet pas de les voir. La réaction de dégagement de l'oxygène commence peu après le processus A1 aux alentours de 0,55 V. En général, plus l'intensité du pic A1 est grande, plus la réaction de dégagement d'oxygène est importante, ceci étant lié au nombre de sites d'adsorption (sites actifs).



$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0,059 \text{ V}}{n} \quad [4.2]$$

où E_{pa} est le potentiel du pic anodique, E_{pc} est le potentiel du pic cathodique et n, le nombre d'électrons échangés.

L'intensité du pic d'oxydation A1 (du Co^{3+} au Co^{4+}) est liée à la quantité de cette espèce présente. Suite à l'adsorption des ions OH^- à la surface de l'oxyde, la rupture de la liaison M-O établie détermine la vitesse de la RDO[81]. D'autre part, le rapport $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ obtenu en XPS pourrait être un élément essentiel, car les espèces Co^{3+} , qui sont des sites actifs pour la RDO, peuvent provenir de l'oxydation des espèces Co^{2+} autour de 0,2 V.

En comparant les différents courants de dégagement d'oxygène obtenus, il ressort que l'activité est faible sur le carbone vitreux réticulé (matériel poreux). En effet, lors des réactions de dégagement de gaz, l'effet inhibiteur des pores est observé lorsqu'il s'agit d'une réaction irréversible (surtension élevée) comme celle de la RDO[81]. La saturation des pores en oxygène entraîne une baisse de l'activité pour la réaction de dégagement de l'oxygène. Une solution à cette difficulté serait de disposer d'un fort gradient de concentration dans les pores et de diminuer la surtension de la RDO[81]. La faible valeur de la surface réelle du CVR enregistrée est à l'origine du faible facteur rugosité obtenu (36) (Tableau 4.1). Les VC's mesurés en tenant compte des surfaces géométriques (Figure 4.2A) montrent que le courant de dégagement d'oxygène obtenu avec le carbone vitreux est environ 4 fois plus intense que celui obtenu avec le CVR. Le carbone vitreux reste donc un substrat intéressant pour la RDO du point de vue géométrique. Cette tendance est inversée lorsqu'on tient compte des surfaces réelles de ces substrats (Figure 4.2B) à cause de la faible surface réelle du CVR.

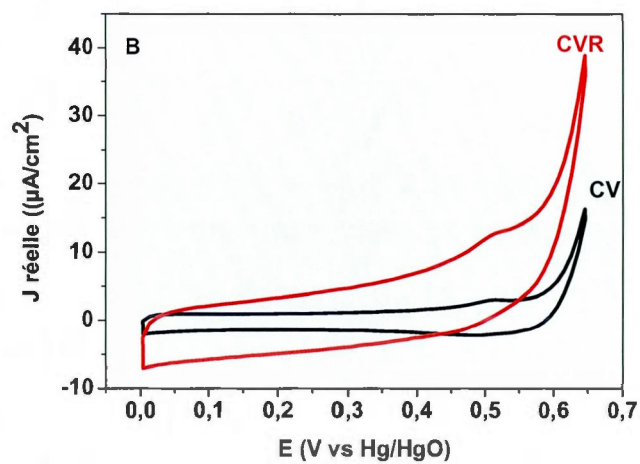
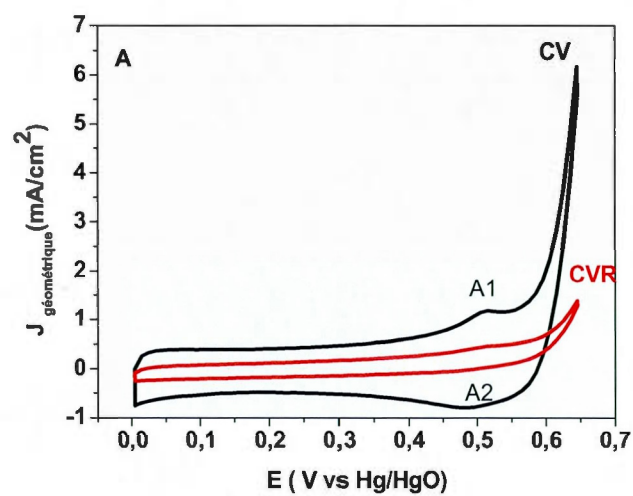


Figure 4.2 Voltampérogrammes cycliques du carbone vitreux (CV) et du carbone vitreux réticulé (CVR) recouvert du matériau composite $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60 %), Vulcan XC72R (25 %) et PVdF-HFP (15 %).

A : densité de courant géométrique, B : densité de courant réelle. $V = 20 \text{ mV/s}$.

4.2. Réaction de réduction de l'oxygène (RRO)

La Figure 4.3 présente les densités de courant réelles de réduction de l'oxygène sur le carbone vitreux recouvert du matériau composite discuté précédemment (disque) et à l'anneau dans une solution de KOH 1 M saturée d'oxygène entre 0 et -0,3 V avec une vitesse de balayage de 2 mV/s. La limite du potentiel a été fixée à -0,3 V dans le but de réduire les risques de modification de l'état d'oxydation du cuivre présent dans le catalyseur et un potentiel de 0,55 V est imposé à l'anneau dans le but d'oxyder le peroxyde formé pendant la RRO sur le disque, comme expliqué précédemment. Cette expérience, réalisée à différentes vitesses de rotation de l'électrode, montre une augmentation de la densité de courant de réduction et du courant détecté à l'anneau avec la vitesse de rotation de l'électrode. Cette tendance est aussi observée dans le cas du CVR. Une des différences observées est qu'avec le CV, un courant limite est noté pour chaque vitesse de rotation. Ce courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui indique qu'il s'agit bien d'un courant limité par la diffusion de l'espèce électroactive à l'électrode en régime d'écoulement laminaire[76]. Il peut être calculé à l'aide de la relation théorique de Levich (Équation 4.3) :

$$I_L = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad [4.3]$$

où n est le nombre d'électrons échangés ($n \sim 4$: voir Figure 4.5B plus loin), F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A est la surface de l'électrode de carbone vitreux (cm^2), $D=D_{O_2}=1,59 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ est le coefficient de diffusion des espèces oxydées (ici O_2), $\nu = 0,95 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ est la viscosité cinématique de la solution, $C=C_{O_2} = 0,89 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ est la concentration des espèces oxydées (ici O_2), et ω est la vitesse de rotation de l'électrode (radians s^{-1}).

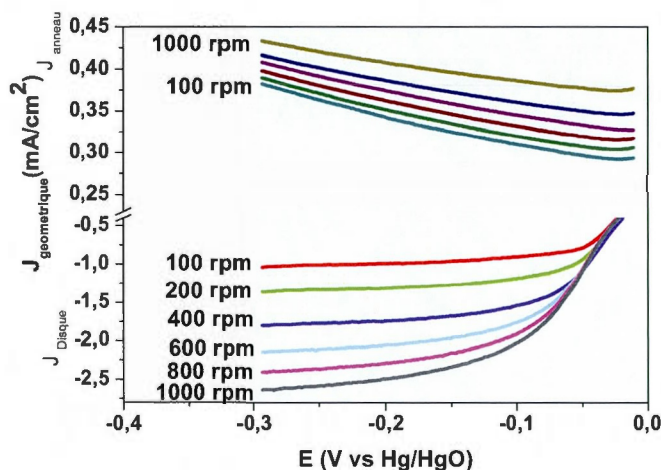


Figure 4.3 Variation de la densité de courant réelle de disque (CV) recouvert du matériau composite $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60 %), Vulcan XC72R (25 %) et PVdF-HFP (15 %) et de l'anneau en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode. $V = 2 \text{ mV/s}$.

Dans le but de montrer l'effet du catalyseur, un film composé de noir de carbone et de PVdF est déposé sur l'électrode de carbone vitreux. La courbe (a) de la Figure 4.4A présente la densité de courant géométrique obtenue sur le CV avec un film sans catalyseur. La densité réelle n'a pu être présentée par manque d'information sur la surface réelle du CV sans catalyseur. Cette courbe montre une forte surtension qui se traduit par un début lent de la RRO aux alentours de $-0,1 \text{ V}$. Lorsque le catalyseur est ajouté au film, on note une baisse significative de la surtension d'activation (Figure 4.4A courbe (c)), ce qui démontre bien que la réaction est catalysée. Les courants de réduction mesurés aux environs de $-0,3 \text{ V}$ montrent que la densité de courant géométrique passe de -1 mA/cm^2 à plus de $-2,4 \text{ mA/cm}^2$ lorsque le catalyseur est présent sur le même substrat. L'utilisation du CVR permet d'atteindre une densité de courant géométrique d'environ $-4,5 \text{ mA/cm}^2$ autour de $-0,3 \text{ V}$ (Figure 4.4A, courbe (d)). La courbe (b) montre que les densités géométriques, obtenues avec la réduction de la quantité de Vulcan dans le matériau composite avec une électrode de CVR, sont comparables à celles mesurées avec l'électrode de carbone vitreux sans le catalyseur. Cela

montre qu'en termes de densité de courant géométrique, le Vulcan est d'un apport essentiel dans l'amélioration de la catalyse.

Une autre tendance est observée lorsque l'on tient compte des densités de courant réelles. Le faible taux de Vulcan contribue à réduire la surface électroactive du catalyseur (Tableau 4.1), ce qui explique la forte densité de courant mesurée pour le film avec 2 mg de Vulcan sur le CVR (Figure 4.4B, courbe b). Cette expérience n'a pu être réalisée sur le carbone vitreux parce que le film se décollait après séchage. En résumé, on peut se permettre de réduire le taux de Vulcan dans le film si nous désirons obtenir des densités de courant réelles élevées sur le carbone vitreux réticulé. En comparant les densités de courant réelles enregistrées sur le carbone vitreux et le carbone vitreux réticulé, on retient que le CVR se présente comme le meilleur substrat, ce qui signifie que les sites électroactifs sont plus accessibles sur ce support.

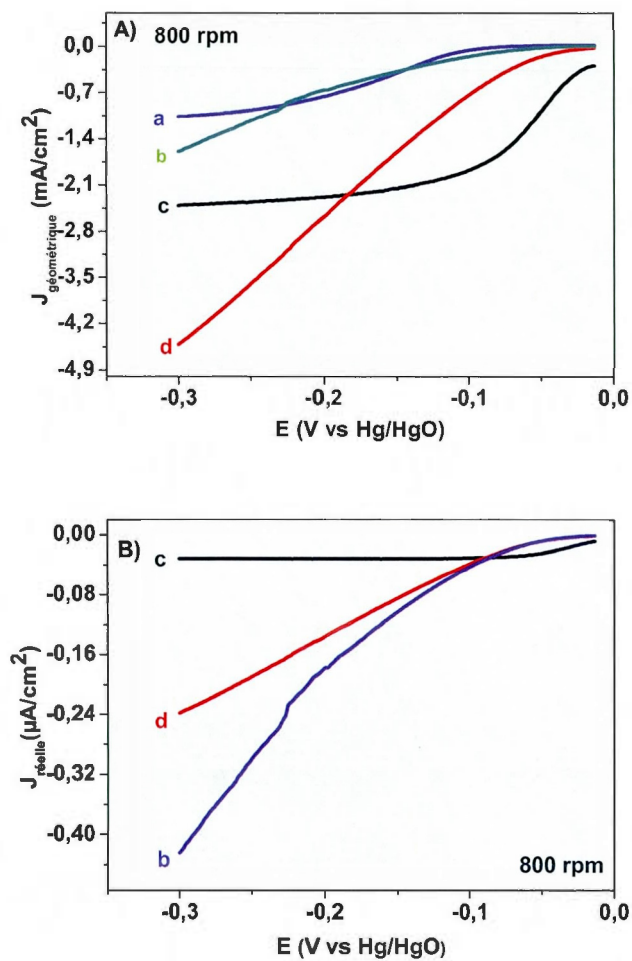


Figure 4.4 Densité de courant de réduction de l'oxygène enregistrée sur le CV et le CVR à 800 rpm : A) Densité de courant géométrique : a-CV sans catalyseur, b-CVR + 2 mg de Vulcan+12 mg catalyseur + 700 μL de PVdF-HFP, c-CV + film standard, d-CVR + film standard; B) Densité de courant réelle. $V=2\text{ mV/s}$.

Pour comprendre le mécanisme réactionnel de la RRO, le nombre d'électrons échangés pendant le processus a été déterminé à l'aide des densités de courant de l'anneau (Figure 4.3) et de la relation 2.17. Le Tableau 4.2 et la Figure 4.5A présentent les valeurs obtenues pour le coefficient de collection du CVR et sa représentation en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (de 100 à 1000 rpm). La variation des valeurs calculées d'une mesure à l'autre (pour 5 mesures dans les mêmes conditions expérimentales) peut s'expliquer par la différence entre les électrodes de carbone vitreux réticulé utilisées. En effet, la portion de CVR utilisée comme disque est taillée manuellement avant d'être insérée dans le support de l'électrode, méthode qui ne garantit pas la reproductivité de la fabrication de l'électrode. Dans le cas du CV, ce facteur est contrôlé, car il s'agit d'une électrode industrielle; le coefficient de collection est constant et ne dépend pas de la vitesse de rotation, et vaut 0,24. La Figure 4.5B présente le nombre d'électrons échangés pour la RRO lorsque le CV et le CVR sont employés comme support. Pour le CV (courbe a), le nombre d'électrons varie autour de 4, alors que dans le cas du CVR (courbe b), ce paramètre, faible aux faibles potentiels, croît pour dépasser légèrement la valeur de 3 autour de -0,3 V. Cette tendance tout à fait différente dans le cas du CVR pourrait s'expliquer par le fait que la théorie utilisée pour la détermination du nombre d'électrons s'accommode plus avec les électrodes planes. Il serait judicieux de tenir compte de la nature poreuse du CVR dans l'approximation utilisée pour l'obtention du nombre d'électrons échangés.

Tableau 4.2 Coefficients de collection (N) du CVR recouvert du matériau composite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode

rpm	ω (s ⁻¹)	N ₁	N ₂	N ₃	N moyen	écart-type
100	10,5	28,1	36,4	20,4	28,3	5,39
200	21,1	15,3	19,7	14,1	16,3	2,22
400	42,1	9,14	11,5	7,20	9,27	1,46
600	63,0	7,22	8,67	5,58	7,15	1,05
800	84,1	6,43	7,48	4,78	6,23	0,97
1000	106,3	5,90	6,89	4,28	5,69	0,94

N₁, N₂, N₃ : coefficients de collection pour 3 essais

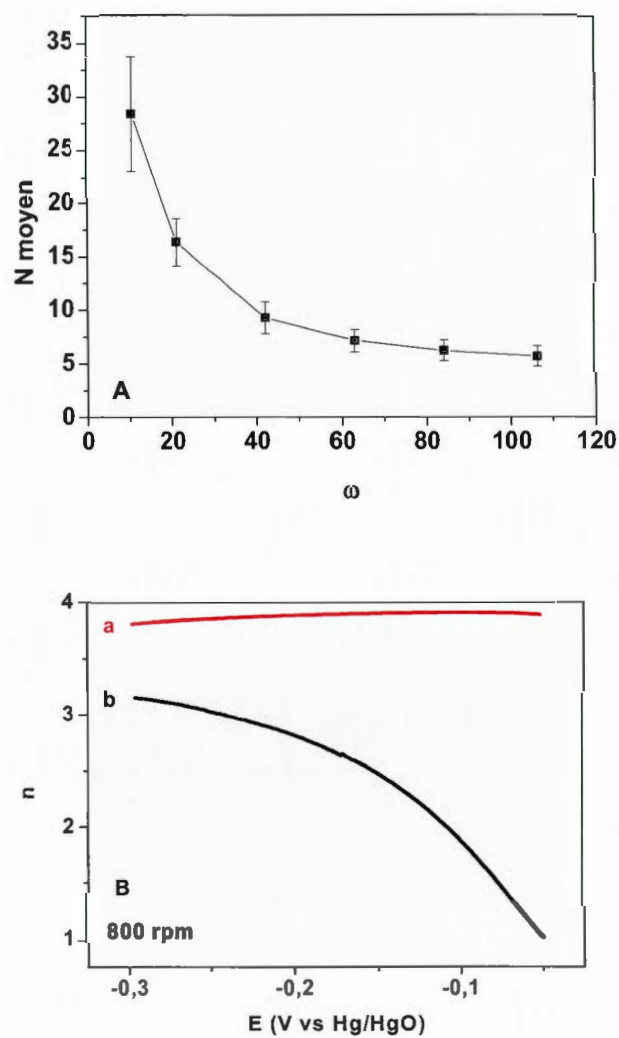


Figure 4.5 A) Coefficient de collection moyen de l'électrode de CVR recouverte du matériau composite $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60 %), Vulcan XC72R (25 %) et PVdF-HFP (15 %) en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, ω . B) représentation du nombre d'électrons échangés lors de la RRO avec : a) CV, b) CVR comme support.

Dans le but de comprendre l'effet de la quantité de catalyseur déposée sur les différents substrats, des couches successives de 8 μL de la solution du film composite ont été déposées sur les disques de carbone vitreux et de carbone vitreux réticulé. L'électrode a été séchée sous vide pendant 24 h avant de passer à la couche suivante. Les Figures 4.6A et 4.7A illustrent respectivement les VCs des électrodes préparées sur CV et CVR (RDO), alors que les Figure 4.6B et 4.7B montrent les courants mesurés sur ces deux mêmes électrodes (RRO). Plus le nombre de couches déposées augmente, plus le courant de dégagement et de réduction de l'oxygène est intense.

Dans le cas du carbone vitreux, l'effet du nombre de couches est plus perceptible à la deuxième couche, avec une densité de courant de dégagement gazeux qui double et une densité de courant de réduction qui augmente d'environ 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à -0,3 V. Ceci peut s'expliquer par le fait que la deuxième couche vient recouvrir le reste de la surface du disque de carbone vitreux non couverte lors du premier dépôt, ce qui entraîne une augmentation de la surface électroactive. De la deuxième à la troisième couche, on n'observe pas une augmentation significative des densités de courant. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'au delà de la deuxième couche, le CV est totalement recouvert, ce qui modifie peu la surface active. Avec le carbone vitreux réticulé, la superposition des films n'est pas possible en raison de sa porosité et de sa grande surface spécifique (66 cm^2/cm^3). En effet, on constate que les pores sont de plus en plus remplis en profondeur lorsque le nombre de couches augmente (Figure 4.8). Comme dans ce cas il n'y a pas de superposition de couches l'une sur l'autre, et que toutes les particules catalytiques en contact avec le CVR sont polarisées, on observe une augmentation constante de la densité de courant de dégagement et de réduction de l'oxygène d'une couche à l'autre (Figure 4.7). Ce facteur fait du CVR un matériau d'électrode novateur qui pourrait être utilisé pour une bonne dispersion et une meilleure exploitation du catalyseur.

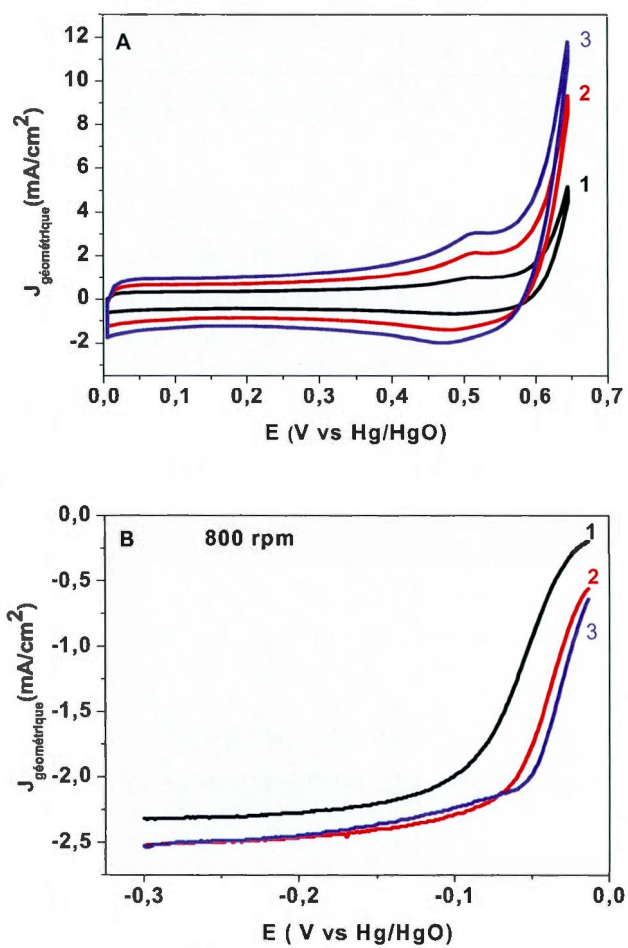


Figure 4.6 Évolution de la densité de courant pour la RDO (A) et la RRO (B) en fonction du nombre de couches de catalyseur déposées sur le support de carbone vitreux. $V = 20 \text{ mV/s}$ (A) et $v = 2 \text{ mV/s}$ (B).

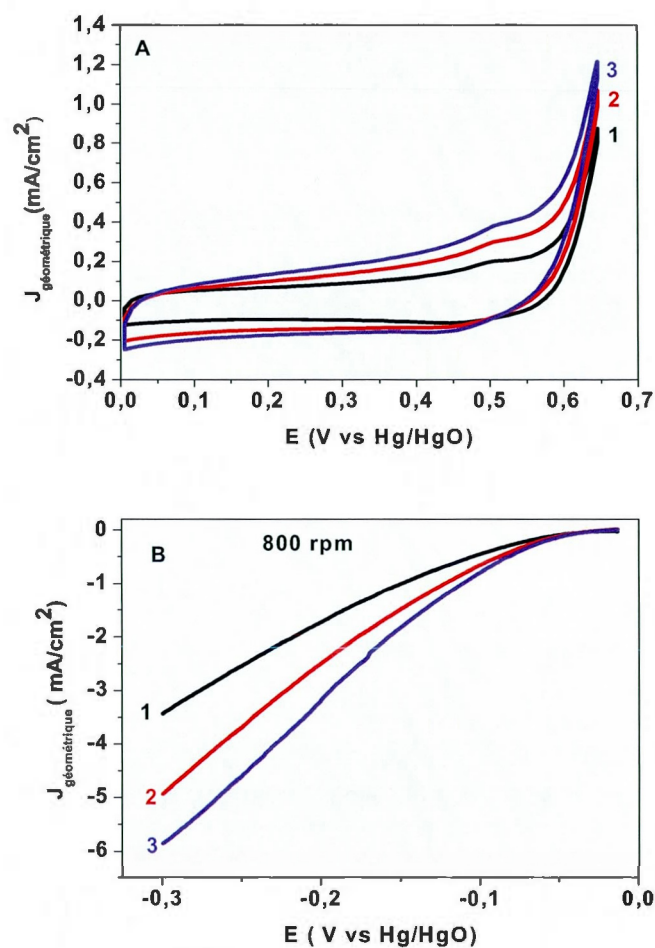


Figure 4.7 Évolution de la densité de courant pour la RDO (A) et la RRO (B) en fonction du nombre de couches déposées sur le support de carbone vitreux réticulé. $V=20$ mV/s (A) et $v=2$ mV/s (B).

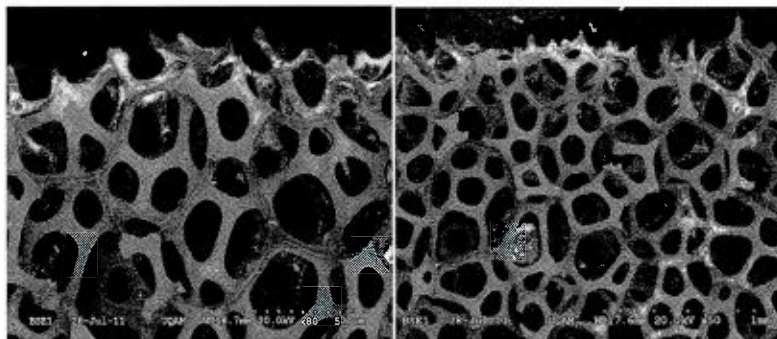


Figure 4.8 Micrographies des coupes longitudinales du CVR avec 1 et 2 couches de catalyseur.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE SUR LA CATALYSE

5.1. Étude de l'effet de la température sur la catalyse

Cette section traite de l'effet de la température de calcination du catalyseur sur la RDO et la RRO considérant les substrats de carbone vitreux et de carbone vitreux réticulé. Comme indiqué précédemment, après l'obtention du xérogel à l'issue de la synthèse, la quantité de poudre obtenue est divisée en deux parties et chacune est calcinée soit à 350 °C ou à 400 °C pendant une heure sous air sec. Les densités de courant réelles et géométriques sont calculées à l'aide des données des Tableaux 14 et 15.

La comparaison des VCs obtenus en fonction de la température de calcination de l'oxyde démontre une relative augmentation du courant de dégagement et de réduction de l'oxygène à 400 °C, tant sur le carbone vitreux (Figures 39A et 39B) que sur le carbone vitreux réticulé (Figures 40A et 40B). En tenant compte des résultats obtenus en XPS, il ressort que l'augmentation du rapport Mn^{4+}/Mn^{3+} , où les ions Mn^{4+} occupent les sites octaédriques (sites d'adsorption des espèces O_2 , O_2^- , et OH [77]), pourrait contribuer à l'augmentation de la densité de courant. D'autre part, la diminution du rapport Co^{3+}/Co^{2+} , qui implique une augmentation des espèces Co^{2+} au détriment des ions Co^{3+} , devrait avoir un effet contraire à la catalyse de la RRO (les espèces Co^{3+} étant des sites d'adsorption pour la RRO[77]). La proportion plus élevée d'espèces Co^{2+} pourrait mener à une redistribution des charges au profit de la formation de Mn^{4+} . Toutefois, l'oxydation des ions Co^{2+} en Co^{3+} ($CoOOH$) au cours du balayage de potentiel anodique assurerait une plus grande quantité d'ion Co^{3+} en surface de l'oxygène et cette quantité pourrait être similaire aux deux températures de recuit. L'augmentation de l'activité catalytique à 400 °C pourrait aussi s'expliquer par l'obtention

L'augmentation de la température de calcination à 400 °C n'affecte pas beaucoup les propriétés physico-chimiques des poudres, notamment la taille des grains des poudres de catalyseur obtenue en DRX, où la taille des cristallites se situe respectivement autour de 7,4 et de 7,9 nm à 350 et 400 °C. Par ailleurs, leur surface spécifique (BET) varie dans la marge d'erreur de l'appareil de mesure, entre 87 et 91 (± 10) m²/g. Ces résultats sont en conformité avec les surfaces électroactives (réelles) mesurées à l'aide de la capacité de double couche, où l'on observe une variation non négligeable, notamment pour le CVR (Tableaux 5.1 et 5.2).

Tableau 5.1 Densité de courant géométrique (RDO à 0,65 V), densité de courant réelle (RRO à -0,3 V), capacité de la double couche électrique (C_{dc}), surface et facteur de rugosité de l'électrode de CVR recouvert d'un film d'oxyde obtenu par voie sol-gel

T (°C)	C_{dc} (F cm ⁻²)	Surface électroactive (cm ²)	Surface géométrique (cm ²)	Facteur de rugosité	$J_{géométrique}$ ($\mu A/cm^2$)	$J_{réelle}$ ($\mu A/cm^2$)
350	6×10^{-4}	16	0,528	30	1,02	-96,2
400	6×10^{-4}	19	0,528	36	1,29	-120,8

Tableau 5.2 Densité de courant géométrique (RDO à 0,65 V), densité de courant réelle (RRO à -0,3 V), capacité de la double couche électrique (C_{dc}), surface et facteur de rugosité de l'électrode de CV recouvert d'un film d'oxyde obtenu par voie sol-gel

T (°C)	C_{dc} (F cm ⁻²)	Surface électroactive (cm ²)	Surface géométrique (cm ²)	Facteur de rugosité	$J_{géométrique}$ ($\mu A/cm^2$)	$J_{réelle}$ ($\mu A/cm^2$)
350	$2,6 \times 10^{-3}$	67	0,196	342	4,3	-6,0
400	$2,8 \times 10^{-3}$	74	0,196	378	5,6	-6,4

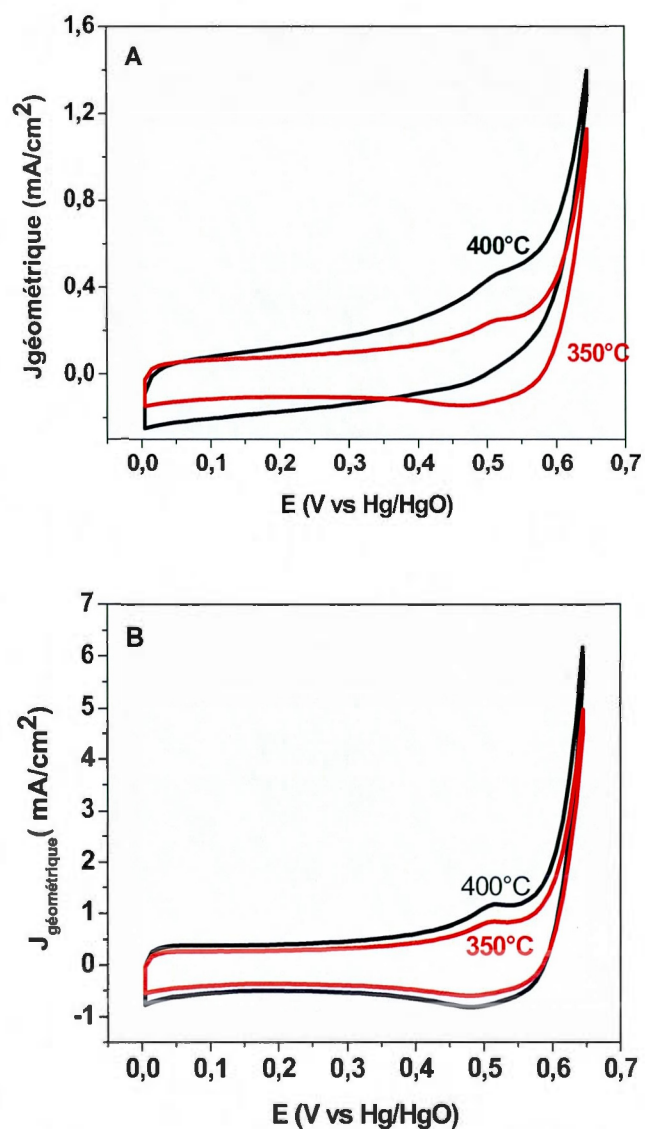


Figure 5.1 Évolution de la densité de courant géométrique de dégagement d'oxygène à deux températures de recuit de l'oxyde (voie sol-gel): A) sur le CVR; B) sur le CV. Catalyseur: $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2\text{O}_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 20 \text{ mV/s}$.

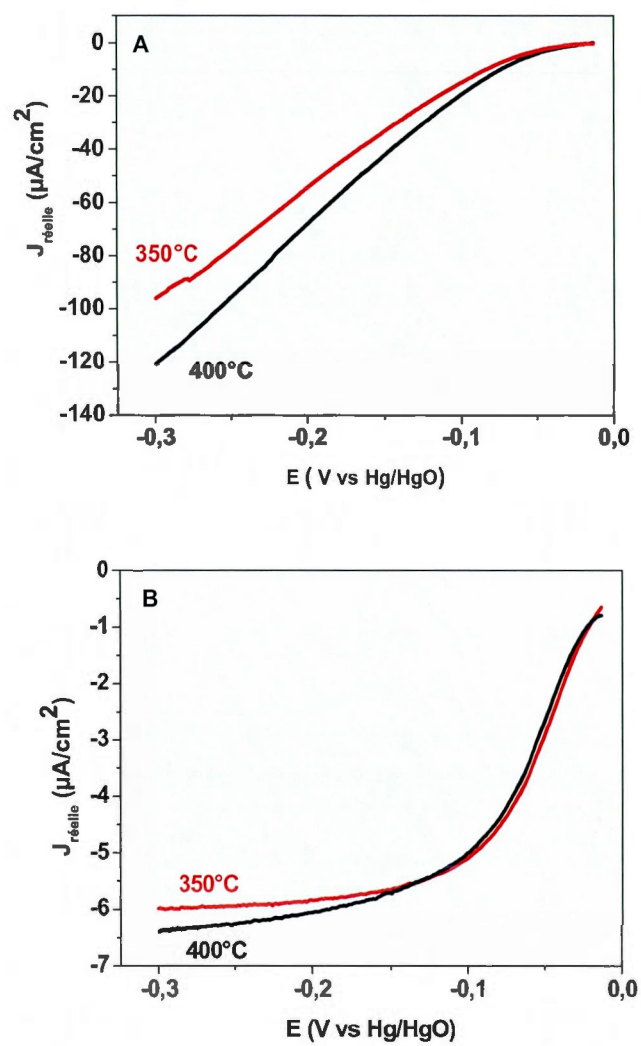


Figure 5.2 Évolution de la densité de courant réelle de réduction de l'oxygène : A) sur le CVR; B) sur le CV. Catalyseur: $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 2$ mV/s.

5.2. Effet de la méthode de synthèse sur la catalyse

L'objectif ici est de mener une étude comparative sur les catalyseurs obtenus à l'aide des méthodes de synthèse sol-gel et «nanocasting». Suite aux caractérisations physico-chimiques, il s'agira de comparer l'efficacité de la réaction de réduction et de dégagement de l'oxygène en propriétés réelles et géométriques. Comme il sera discuté, les tendances sont les mêmes en densités de courant géométrique et réelles. Pour des raisons de clarté, seules les densités réelles seront présentées en fonction de la méthode de synthèse. Les catalyseurs utilisés dans cette partie ont été calcinés à 400 °C. L'activité électrocatalytique des catalyseurs $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ a été mesurée par balayage linéaire (RRO) et cyclique (RDO) comme précédemment. Les densités de courant réelles ont été calculées en tenant compte des données du Tableau 5.3.

La Figure 5.3A montre que la densité courant de dégagement d'oxygène obtenue avec le carbone vitreux comme support pour la synthèse sol-gel est plus intense que celle de la synthèse par «nanocasting». La même tendance est observée avec le CVR (Figure 5.3B). Les faibles courants enregistrés pour la méthode «nanocasting» pourraient s'expliquer par le lavage avec le NaOH qui dissout légèrement le cuivre, ce qui change la statistique des sites actifs.

La Figure 5.4 montre les densités de courant réelles de réduction de l'oxygène des catalyseurs en considérant une vitesse de rotation de 800 rpm. Le catalyseur obtenu par «nanocasting» démontre cette fois une meilleure activité électrocatalytique, avec des densités de courant de réduction élevées comparativement à celles obtenues pour la méthode sol-gel. Cette performance est certainement due à la cinétique de la réaction qui pourrait dépendre de la taille des pores du catalyseur. En effet, les pores jouent un rôle important dans la diffusion de l'oxygène et la circulation de l'électrolyte.

Tableau 5.3 Densité de courant réelle (RDO à 0,65 V), densité de courant réelle (RRO à -0,3 V), capacité de la double couche électrique (C_{dc}), surface et facteur de rugosité de l'électrode de CV recouvert d'un film d'oxyde obtenu par voie sol-gel et par «nanocasting», et calciné à 400 °C

		C_{dc} (F cm ⁻²)	Surface électroactive (cm ²)	Surface géométrique (cm ²)	Facteur de rugosité	J réelle (RDO)	J réelle (RRO)
CV	«Nanocasting»	$3,0 \times 10^{-3}$	69	0,196	352	11,1	-7,5
CVR		$8,0 \times 10^{-4}$	18	0,528	34	22,4	-152
CV	Sol-gel	$2,8 \times 10^{-3}$	74	0,196	378	16,3	-6,4
CVR		$7,0 \times 10^{-4}$	19	0,528	36	38,8	-121

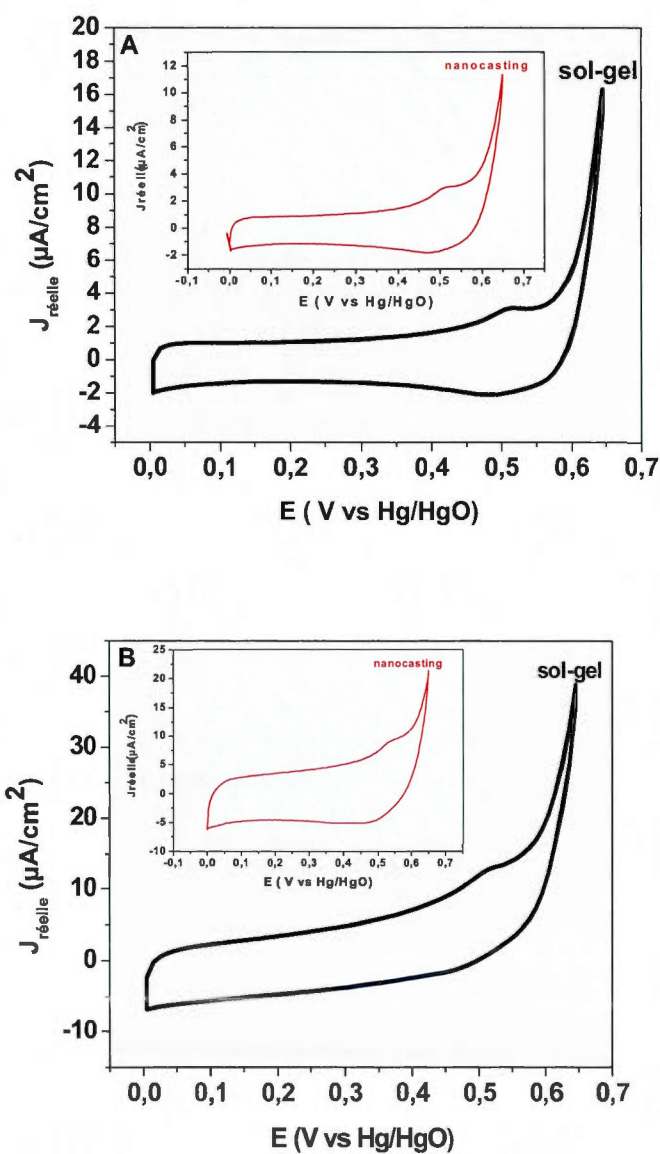


Figure 5.3 Évolution de la densité de courant réelle de dégagement d'oxygène comparant les deux méthodes de synthèse : A) sur le CV; B) sur le CVR. Catalyseur: $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 20$ mV/s.

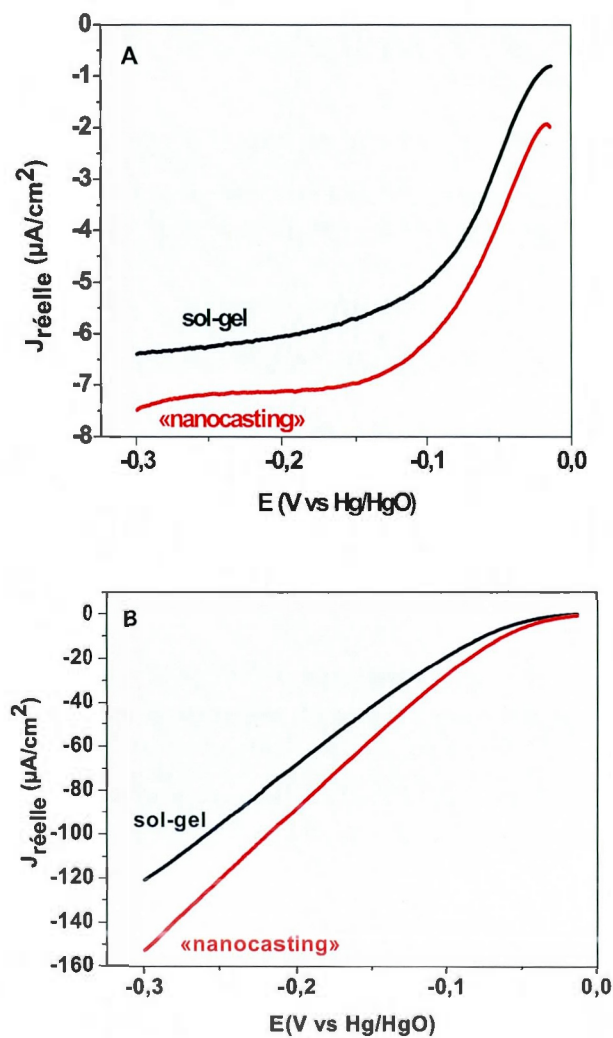


Figure 5.4 Évolution de la densité de courant réelle de réduction de l'oxygène comparant les deux méthodes de synthèse : A) sur le CV; B) sur le CVR. Catalyseur : $Mn_{0,6}Cu_{0,4}Co_2O_4$ (60%), Vulcan XC 72R (25%) et PVdF-HFP (5%). $V = 2$ mV/s; 800 rpm.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

6.1. Conclusion

Dans ce travail, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse en vue d'optimiser les performances du catalyseur $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$: i) la synthèse sol-gel mise au point à l'aide d'une solution de mélange stœchiométrique des précurseurs de cuivre, cobalt, manganèse; ii) une nouvelle méthode de synthèse, le «manocasting», qui passe d'abord par l'obtention d'un moule de silice qui est utilisé pour contrôler la structure poreuse de l'oxyde. Dans notre cas, le KIT6 100 a été choisi à cause de sa capacité à reproduire une réplique totale. Les poudres obtenues ont été calcinées à 350 et 400 °C dans le but de mener une étude comparative des propriétés physicochimiques et électrochimiques.

Les analyses par diffraction des rayons X des catalyseurs synthétisés par les deux méthodes ont montré la formation de composés cristallins, présentant tous les principaux pics caractéristiques de la structure spinelle. Aucun autre pic secondaire n'est décelable, ce qui exclut la présence du CuO, néfaste pour l'électrocatalyse. Les plus grandes tailles des cristallites, 7,9 nm pour la méthode sol-gel et 10,4 nm pour le «manocasting», ont été obtenues après calcination à 400 °C, ce qui montre une meilleure cristallinité du $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ à cette température.

Les analyses par MEB suggèrent la formation de particules agglomérées. Ces agrégats, constitués d'un rassemblement de nanoparticules de $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$, ont des tailles moyennes variant de 26 nm à 31 nm pour la méthode sol-gel et de 15 à 16 nm pour le «manocasting». Ces résultats démontrent que l'augmentation de la température de calcination provoque un grossissement des particules.

Tel que révélées par l'absorption atomique, les analyses EDX confirment que les catalyseurs synthétisés et traités aux deux températures sont composés d'un mélange d'oxygène, de cuivre,

de cobalt, de manganèse et de carbone. L'oxygène et le cobalt sont les composants de base avec des pourcentages atomiques situés autour de 50 % et 30 %, respectivement. Dans le cas de la synthèse «nanocasting», une faible proportion de silice de 0,5 %, provenant du KIT6-100 utilisé lors de la synthèse, est détectée. Ce faible taux de silice est attribué à l'utilisation de NaOH qui a permis de la dissoudre et de l'extraire des échantillons. Les pourcentages atomiques et massiques obtenus pour chaque élément sont du même ordre de grandeur que les pourcentages théoriques attendus, à l'exception d'un déficit en cobalt et d'un excès en cuivre avec la méthode sol-gel, ce qui confirme assez bien la composition $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ de l'oxyde catalyseur.

L'analyse des spectres de survol XPS (voie sol-gel) confirme la présence des éléments Mn, Cu, Co, O et C dans les catalyseurs. Avec une augmentation de la température de calcination, on note une augmentation de la teneur en cobalt de 2,5 % et en cuivre de 0,6 %, ainsi qu'une baisse de la teneur en manganèse de 0,5 %. Les métaux de surface sont nécessaires à la catalyse de la RDO et de la RRO. Ils constituent des sites d'adsorption et de désorption des espèces O_2 , OH^- et HO_2^- intervenant dans ces réactions.

Les analyses des spectres XPS de cœur du cobalt indiquent une augmentation du ratio $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ de 1,26 à 1,34 quand on passe de 350 à 400 °C, due à une redistribution des charges du cuivre et du manganèse dans les différents sites octaédriques et tétraédriques. Les analyses des spectres de cœur du manganèse indiquent une augmentation du rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ de 1,36 à 1,90 quand la température de calcination augmente. Le rapport $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ est important en catalyse, notamment pour la RRO où le Mn^{4+} est un site d'adsorption.

La voltampérométrie cyclique à balayage a été réalisée dans une solution de KOH 1 M à 22 °C sur une électrode RRDE munie d'un disque de carbone vitreux ou de carbone vitreux réticulé sur lequel est déposé un film composite de catalyseur (oxyde), de Vulcan XC 72 R et de liant PVdF-HFP. Le balayage a été réalisé sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 0,65 V vs Hg/HgO, à une vitesse de 20 mV/s pour la RDO. Les voltampérogrammes cycliques ont mis en évidence la présence de deux pics autour des potentiels 0,52 V et 0,47 V vs Hg/HgO, en plus de la vague de dégagement d'oxygène à 0,65 V. Le pic à 0,52 V correspond à l'oxydation des espèces Co^{3+} en Co^{4+} , et le pic autour de 0,47 V est lié à la réaction inverse. L'aire sous le pic (charge/cm²) d'oxydation du Co^{3+} est proportionnelle à la quantité d'ions Co^{3+} présents à la surface de l'électrode. Les espèces Co^{3+} sont des sites actifs pour la RDO.

L'activité de la réaction de dégagement de l'oxygène est plus faible avec le CVR comme support à cause de l'effet inhibiteur des pores, observé dans le cas des réactions irréversibles avec des surtensions élevées. Les surfaces réelles sont de 19 cm^2 pour le CVR et de 74 cm^2 pour le CV ; les facteurs de rugosité respectifs sont 36 et 378. Les densités de courant réelles de dégagement de l'oxygène les plus grandes sont observées avec le CVR compte tenu de la faible surface réelle, tandis que le CV présente les meilleures densités de courant géométriques.

Les densités de courant de réduction de l'oxygène ont été obtenues à l'aide d'une RRDE polarisée entre 0 et -0,3 V avec une vitesse de balayage de 2 mV/s , dans une solution de KOH 1 M saturée d'oxygène. Les densités de courant mesurées sont proportionnelles à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Un courant limite de réduction est atteint avec le CV autour de -0,3 V. Les densités de courant réelles les plus grandes sont obtenues avec l'électrode de carbone vitreux réticulé. Lorsqu'on réduit le taux de Vulcan dans le film composite, on améliore les performances de l'électrode de CVR due à la grande disponibilité des sites actifs.

L'étude de l'influence du nombre de couches de film catalytique déposées sur l'électrode a montré qu'avec le CVR, on augmente la densité de courant avec le nombre de couches. Dans le cas du carbone vitreux, l'augmentation se limite au dépôt de la seconde couche.

L'étude comparative des températures de calcination a permis de conclure que les densités de courant mesurées sont plus importantes à 400°C . On obtient une relative augmentation des densités de courant de dégagement et de réduction de l'oxygène avec les deux supports.

Les VC obtenus en densités de courant réelles montrent que le courant de dégagement d'oxygène obtenu avec le carbone vitreux pour la synthèse sol-gel est plus intense que celui de la synthèse par «nanocasting». La même tendance est observée avec le CVR. Les faibles courants enregistrés en «nanocasting» pourraient s'expliquer par le lavage avec le NaOH qui dissout le cuivre, ce qui change la statistique des sites actifs en surface. Pour la réduction de l'oxygène, le catalyseur obtenu par «nanocasting» démontre une meilleure activité électrocatalytique, avec des densités de courant élevées comparativement à celles obtenues pour la méthode sol-gel, due à la cinétique de la réaction qui dépend de la taille des pores du catalyseur. La taille des pores joue un rôle important dans la diffusion de l'oxygène et la circulation de l'électrolyte.

En résumé, l'électrode de carbone vitreux réticulé préparée avec le film d'oxyde catalytique recuit à 400°C et synthétisé par la méthode «nanocasting» a permis d'obtenir les meilleures activités intrinsèques pour la RRO et géométrique pour la RRO en milieu alcalin (KOH 1 M). Bien que la méthode sol-gel est la mieux indiquée pour obtenir de meilleures activités intrinsèques pour la RDO.

6.2. Travaux futurs

Dans le but d'approfondir l'étude des propriétés électrocatalytiques de l'oxyde spinelle $\text{Mn}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_2\text{O}_4$ et d'améliorer ses performances, les axes de recherche suivants seraient d'un grand intérêt :

- Étude plus détaillée de l'effet de la température de recuit (400 vs 350°C) et de la méthode de synthèse (sol-gel vs «nanocasting») sur la concentration et l'état d'oxydation des cations en surface par des analyses XPS. Cette étude permettrait de déterminer la nature des sites actifs et leur importance dans l'adsorption et la désorption des espèces régissant en surface.
- Étude plus poussée de la cinétique des réactions de réduction et de dégagement de l'oxygène par spectroscopie d'impédance, en utilisant le carbone vitreux et le carbone vitreux réticulé comme supports sur lesquels est déposé le catalyseur en vue de proposer un mécanisme pour ces réactions et de déterminer l'étape limitante.
- l'utilisation d'une électrode de carbone vitreux réticulé avec le film d'oxyde recuit à 400°C et synthétisé par la méthode «nanocasting» dans une pile Zn-air pour fin de comparaison avec une électrode de type perovskite.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Quelles sources d'énergie pour demain ? <http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP2005/06Balibar.pdf> (24-07-2011).
- [2] S. Dhaybi, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal (2001).
- [3] Veille technologique pour les professionnels de l'industrie.
[http://www.industrie-techno.com/la-batterie-li-ion-a-l-assaut-des-applications-stationnaires.10019.\(06-07-2012\)](http://www.industrie-techno.com/la-batterie-li-ion-a-l-assaut-des-applications-stationnaires.10019.(06-07-2012)).
- [4] M. De Koninck, Thèse de doctorat, INRS-ÉMT (2007).
- [5] E.L. Cooper et J.F. Littauer, *Metal air batteries*, in *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, D. Linden, p 1, 21 et 30, New York (1984).
- [6] J. O. Bockris et A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry Vol. 2, Chap. 13*, Plenum Press, New York (1970).
- [7] S.-C. Poirier, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal (2008).
- [8] C. Viswanathan, V. Rao et U. V. Varadaraju, *Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment*, Energy and Fuel (2006).
- [9] M. Maja, C. Orecchia et M. Strano, *Electrochim. Acta*, 46, 423 (2000).
- [10] L. Geines, R. Faure et R. Durand, *Electrochim. Acta*, 44, 1317 (1998).
- [11] S. Mukherjee, S. Srinivasan, M. P. Sorioga et J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409 (1995).
- [12] S. I. Pyun et S. B. Lee, *J. Power Sources*, 77, 170 (1999).
- [13] J. Perez, H. M. Villulas et E. R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, 435, 179 (1997).
- [14] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger et P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1591 (1997).
- [15] J. Charles, C. Liang et L. Andre, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 390 (1965).
- [16] S. Trasatti, Electrodes of Conductive Metallic oxides, Part A, B, *Elsevier Scientific*, Amsterdam, (1981).
- [17] C. Chang, T.-C. Wen et H.-J. Tien, *J. Appl. Electrochem.*, 27, 355 (1997).
- [18] K. Matsuki et H. Kamada, *Electrochim. Acta.*, 31, 13 (1986).
- [19] Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai et L. F. Xiao, *J. Electroanal. Chem.*, 557, 127 (2003).
- [20] J. P. Simon Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience, p. 423, New York (1968).
- [21] A. C. Tseung et S. Jasem, *Electrochim. Acta.*, 22, 31 (1977).
- [22] S. Mukherjee, S. Srinivasan, M. P. Sorioga et J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409 (1995).
- [23] H. S. Horowitz, J. M. Longo et H. H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1851 (1983).
- [24] R. Manoharan et J. B. Goodenough, *Electrochim. Acta* 40, 303 (1995).
- [25] Y. Matsumoto, H. Yoneyama et H. J. Tamura, *Electroanal. Chem.*, 83, 237 (1977).
- [26] S. Muller, O. Haas et K. Stiebel, *Electrochim. Acta*, 39, 1661 (1994).
- [27] M. De Koninck et B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.*, 153, 11, A2103-A2110 (2006).
- [28] M. De Koninck, S.C. Poirier et B. Marsan, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (4), A381 (2007).
- [29] U. Morales, A. Campero et O. Solorza-Feria, *J. New Materials for Electrochemical Systems*, 2, 89 (1999).
- [30] T. Kishi, S. Takahashi et N. Takashi, *Surface and Coatings Technology*, 27, 351 (1986).
- [31] T. Nissinen, T. Val, M. Gasik, J. Rantanen et M. Lampinen, *J. Power sources*, 106, 109 (2002).
- [32] W. J. King et A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta.*, 19, 493 (1974).
- [33] A. Yeung et C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1003 (1978).
- [34] Wieckowski et J. S. Spendelow, *Chem. Phys.*, 9, 2654 (2007).
- [35] G.R. Dieckmann et S.H. Langer, *Electrochim. Acta*, 44, 437-444 (1998).
- [36] M. Koelsch, S. Cassaignon, C. Minh, T. Thanh, J. F. Guillemoles et J. P. Jolivet, *Thin Solid Films*, (86) 451-452, (2004).
- [37] J. Haines et J. M. Leger, *Physica B: Condensed Matter*, 192, 233 (1993).
- [38] C. Schere et G. Brinkler, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York (1990).
- [39] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, M. I. Yanovskaya et V. G. Kessler, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic, Boston (2002).
- [40] Zimny Kevin, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré (2010).

- [41] W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2nd Edn., Butterworths, London (1998).
- [42] M. E. Landis et J. Am, *J. Chem. Soc.*, 113, 3189-3190 (1991).
- [43] C. Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces J. et Crowder, *Nature*, 331, 698-699 (1998).
- [44] P. Moore et B. Shen, *Nature*, 306, 356-358 (1983).
- [45] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992).
- [46] Q. Huo, M. D. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth et G. D. Stuck, *Nature*, 368, 317 (1994).
- [47] F. S. Angew, *Chem. Int. Ed.*, 42, 3604-3622 (2003).
- [48] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, *Science*, 279, 548 (1998).
- [49] A. Stein et R. C. Schrodén, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5, 553-564 (2001).
- [50] S. Polarz et M. Antonietti, *Chem. Commun.*, 2593-2604 (2002).
- [51] U. Ciesla et F. Schu, *The Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131-149 (1999).
- [52] R. Ryoo, S. H. Joo et S. Jun, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 7743-7746 (1999).
- [53] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, Q. Lu, F. Gao, S. Xie, J. Fan, C. Yu, B. Tu et D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 16, 4724-5 (2003).
- [54] C. Ryoo et R. Laha, *Chem. Commun.*, 2138-2139 (2003).
- [55] A.-H. Lu et F. Schüth, *Nanocasting pathways to create ordered mesoporous solids*, *Comptes Rendus Chimie*, 8, 3-4, 609-620 (2005).
- [56] J. Wang, *Electrochim. Acta.*, 26, 1721 (1981).
- [57] J. Wang et H.D. Dewald, *J. Chromatogr.*, 285, 281 (1984).
- [58] W. R. Strong, A. R. Knauff, B. W. Fravel et M. J. Samide, *Carbon*, 44, 1936 (2006).
- [59] T. K. Suga et T. Ohsaka, *Electrochim. Acta.*, 52, 3095-3104 (2007).
- [60] M. M. Saleh, M. I. Awad, T. Okajima, K. Suga et T. Ohsaka, *Electrochim. Acta.*, 52, 9, 3095-3104, (2007).
- [61] T. T. Cheng et E. L. Gyenge, *Electrochim. Acta.*, 51, 3904-3913 (2006).
- [62] D. Pletcher et A. Alvarez-Gallegos, *Electrochim. Acta*, 44, 2483 (1999).
- [63] D. Pletcher et A. Alvarez-Gallegos, *Electrochim. Acta*, 44, 853 (1998).
- [64] C. P. de Leon et D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 307 (1995).
- [65] F. Kleitz, S. Hei Choi et R. Ryoo, *Chemical Communications*, 17, 2136 (2003).
- [66] Microscopie électronique à balayage et microanalyse, http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html (21-01-2011).
- [67] Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-ti630/texture-des-materiaux-pulverulents-ou-poreux-p1050/adsorption-d-un-gaz-par-un-solide-p1050niv10003.html#biblio-sl4145033>. (06-01-2011).
- [68] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Hau, L. Oscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemieniewska, *Pure et Appl. Chem.*, 57, 603-619 (1995).
- [69] D. A. Skoog, F. J. Holler et T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*. Orlando: Saunders College Publishing (1998).
- [70] P. Research Instrumentation, <http://www.pineinst.com/echem/products/subcats.asp?categoryID=3>. (08-10-2011).
- [71] L. Cao, M. Lu et H. L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A871 (2005).
- [72] M. U. Lafont, Thèse de doctorat, École nationale supérieure de chimie de Montpellier (2003).
- [73] J. L. Gautier, E. Trollund, E. Rios et P. Nkeng, *J. Electroanal. Chem.*, 428, 47 (1997).
- [74] J. L. Gautier, E. Rios, M. Gracia, J. F. Marco et J. R. Gancedo, *Thin Solid Films*, 31, 51-57 (1997).
- [75] M. Wu, L. Zhang, J. Gao, Y. Zhou, S. Zhang et A. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 155, 5, A355 (2008).
- [76] R. Strohmeier, H. Brian et M. David, *Catalysts*, 9, 4922-4929 (1984).
- [77] A. Restovic, J. L. Gautier et J. Braz., *Chem. Soc.*, 5, 5, 223-228 (1994).
- [78] J.L. Gautier et S. Barbato, *C.R. Acad. Sc., Paris, Serie II*, 294, 427 (1982).
- [79] Y. Nabae, I. Yamanaka et K. Otsuka, *Appl. Catal.*, 280, 149 (2005).
- [80] J. Jiang et M. C. Z. Li, *Chem. Commun.*, 48, 4465, (2012).
- [81] H. Heidrich, L. Müller et B. I. Podlovchenko, *J. Appl. Electrochem.*, 686-691 (1990).
- [82] B. Marsan, N. Fradette et G. Beaudoin, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1889 (1992).
- [83] V. A. Macagno, J. R. Vilche et A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, 29, 301 (1982).